

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-189885

(43)Date of publication of application : 08.07.1992

(51)Int.Cl. C09J163/00
C08L 63/00
C09J 7/02

(21)Application number : 02-329831 (71)Applicant : NIPPON CARBIDE IND CO INC

(22)Date of filing : 30.11.1990 (72)Inventor : MINAMISONO TAKAHISA
MIYAJI NOBUYUKI

(30)Priority

Priority number : 02108600 Priority date : 26.04.1990 Priority country : JP

02139929 31.05.1990

02260262 28.09.1990 JP

JP

(54) THERMOSETTING PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION AND THERMOSETTING PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE SHEET

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject composition containing two specific kinds of epoxy resins, a specific acrylic copolymer and an epoxy resin hardener at specific ratios, having various excellent stabilities and exhibiting high tackiness before thermosetting as well as high adhesivity after setting.

CONSTITUTION: The objective composition contains (A) 40-85wt.% (preferably 40-75wt.%) of an epoxy resin having an epoxy equivalent of 150-300, (B) 5-30wt.% of an epoxy resin having an epoxy equivalent of >300, (C) 10-50wt.% (preferably 15-45wt.%) of an acrylic copolymer having a number-average molecular weight of $\geq 50,000$ (preferably 80,000-200,000) and copolymerized with 15-50wt.% (preferably 15-35wt.%) of a monomer having epoxy group and (D) an epoxy resin hardener. The most preferable examples of the components A and B are bisphenol-A epoxy resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) THE JAPANESE PATENT OFFICE (JP)

(12) LAID-OPEN PATENT APPLICATION (A)
JP H4-189885

(43) Publication date July 8, 1992 (H.4)

(51) Int. Cl⁵ Office Classification No. Office Reference
No

C 09 J 163/00	J F M	8416-4J
C 08 L 63/00	N J W	8416-4J
C 09 J 7/02	J K A	6770-4J

Examination : Not requested

Number of claims : 2

Number of pages : 15

(54) Title of the Invention :

Thermosetting Pressure Sensitive Adhesive Composition and
Thermosetting Pressure Sensitive Adhesive Sheet

(21) Application no: H2 - 329831

(22) Filed: November 30, 1990 (H.2)

Priority References: (32) H.2 (1990) April 26 (33) Japan (JP)
(31) JP H2-108600, (32) H.2 (1990) May 31
(33) Japan (JP) (31) JP H2-139929, (32) H.2 (1990)
September 28, (33) Japan (JP) (31) JP H2-

260262.

(72) Inventors: T. Minamisono et al

(71) Applicant: Nihon Carbide Co., Ltd.
1-3, 3-chome, Marunouchi,
Chiyoda-ku, Tokyo

SPECIFICATIONS

1. Title of the Invention

Thermosetting pressure sensitive adhesive composition and thermosetting pressure sensitive adhesive sheet.

2. Scope Covered in the Invention

We claim :

(1) A thermosetting pressure sensitive adhesive composition which is characterized in that said composition is composed of the resin components which are illustrated as (A) through (C) below [(where the total amount of (A) through (C) is 100 wt.%].

of (A) 40- 85 wt.% of epoxy resin with an epoxy equivalent
150-300,

(B) 5-30 wt.% of epoxy resin having epoxy equivalent
exceeding 300,

(C) 10-50 wt.% of acrylic copolymer which has a number
average molecular weight of above 50,000 and which
polymerizes with 15-50 wt.% of epoxy group-
monomer,

contained
and,

(D) epoxy thermosetting resin.

(2) A thermosetting pressure sensitive adhesive sheet which is characterized in that said thermosetting pressure sensitive adhesive layer is composed of the resin components which are illustrated as (A) - (C) below [(where the total amount of (A) - (C) is 100 wt.%].

of (A) 40- 85 wt.% of epoxy resin with an epoxy equivalent
150-300,

- (B) 5-30 wt.% of epoxy resin having epoxy equivalent exceeding 300.
 - (C) 10-50 wt.% of acrylic copolymer which has a number average molecular weight of above 50,000 and which polymerizes with 15-50 wt.% of epoxy group-
- contained
and,
- (D) epoxy thermosetting resin.

3. Detailed Description of the Invention

(Industrial Applications)

This invention is related to a thermosetting pressure sensitive composition which is able to form a pressure sensitive adhesive layer. The latter has stickiness at ambient temperature, becomes thermosetting with applied heat and is solidly attached to the adhered object. And said layer maintains adhesion even at a high temperature of for example above 100 C. In addition, this invention is about a thermosetting pressure sensitive adhesive sheet which contains the above-mentioned thermosetting pressure sensitive adhesive layer.

To be specific, this invention is related to a thermosetting pressure sensitive adhesive sheet which contains a thermosetting pressure sensitive adhesive composition which has thermosetting epoxy and a second composition. This second composition is composed of an acrylic copolymer of a predetermined molecular weight and said copolymer is formed by polymerizing at a predetermined amount of epoxy-contained monomer and of more than two kinds of epoxy resins having different epoxy equivalent values. Furthermore, this invention is about a thermosetting pressure sensitive adhesive sheet which comprises said composition and the thermosetting pressure adhesive composition having epoxy thermosetting resin.

(Prior Art)

Thermosetting pressure sensitive adhesive composition and pressure sensitive adhesive sheet containing said adhesive composition have been commonly known. Said thermosetting pressure sensitive adhesive composition is able to form the pressure sensitive adhesive layer which becomes thermosetting with heat and has stickiness at ambient temperature.

For example, the Japanese laid-open patent application JP 63-312380 has discussed about a thermosetting pressure sensitive adhesive composition. Said composition is composed of 30-200 parts by weight of copolymer in 100 parts by weight of resin. And said polymer is formed by polymerizing epoxy resin, preferably bisphenol-typed epoxy resin having an average polymerization degree of below 1,000, monomer which forms polymer with stickiness at and T_g of below -50°C , component to form polymer with T_g of above 0°C for cohesion enhancement, and reactive monomer which contains function group such as carboxyl group, hydroxyl group, methylose group, alkoxymethyl group, amino group, amide group, allyl group and the like (preferably reactive monomer having hydroxyl group). In example 1(d) of this Japanese patent application, the inventors have illustrated an example of the composition which is formed from 70 parts by weight of Epicoat 828, 30 parts by weight of Epicoat 1001, 100 parts by weight of commercially available acrylic adhesive which contains epoxy group, 5 parts by weight of dicyanodiamide and amine hardening accelerator.

The above patent application has not, however, discussed the copolymerization amount of [epoxy group-contained reactive monomer] in the commercially available acrylic adhesive. It has also been known that copolymerization amount of [epoxy group-contained reactive monomer] is generally 5 wt % at the most. Let assume that the copolymerization amount of [epoxy group-contained reactive monomer] in the above patent application be the same as that of the hydroxyl group-contained reactive monomer in example 1(c), which is 3 mole % (for example 3 mol % (about 3.3

wt.%) of glycidyl methacrylate with respect to butylacrylate. In the case whereby the copolymerization amount is less than the amount in this invention, adhesion after thermosetting and compatibility of the adhesive composition can not be sufficiently maintained at high temperatures.

(Problems to Be Solved)

The objective of this invention is to resolve the above-mentioned drawbacks of the thermosetting pressure sensitive adhesive composition and its adhesive sheet in the prior art, and to provide a thermosetting pressure sensitive adhesive and its adhesive sheet which are excellent in stability and in adhesion at high temperature for example at above 100 C (hereinafter referred to as high temperature adhesion). Accordingly, the proposed thermosetting pressure sensitive adhesive composition is composed of dicyanodiamide in resin mixture. The latter is formed from 60 parts by weight of bisphenol A-typed epoxy resin having an epoxy equivalent of about 190, 20 parts by weight of bisphenol A-typed epoxy resin (solid in ambient temperature) having an epoxy equivalent of about 480, 70 wt % of butylacrylate and 30 wt % of glycidyl methacrylate. Said thermosetting pressure sensitive adhesive composition is good in resin compatibility, and excellent in distribution stability. For example, after being exposed for one week at ambient temperature, separation and precipitation would not occur, and high viscosity gelation would not take place. Furthermore, by employing this composition, the double side pressure sensitive adhesive sheet which forms the non-woven fabric as the heartwood is excellent in stickiness, and after thermosetting, adhesion, especially the adhesion at high temperature is extremely good. These results have led to the present invention.

(Procedures to Solve the Problems)

The objective of this invention is to provide a thermosetting pressure sensitive adhesive composition which is characterized in that said composition is composed of the resin components which are illustrated as (A) - (C) below (where the total amount of (A) - (C) is 100 wt %).

- of
- (A) 40- 85 wt.% of epoxy resin with an epoxy equivalent 150-300.
 - (B) 5-30 wt.% of epoxy resin having epoxy equivalent exceeding 300.
 - (C) 10-50 wt.% of acrylic copolymer which has a number average molecular weight of above 50,000 and which polymerizes with 15-50 wt.% of epoxy group-
- contained
and,
- (D) epoxy thermosetting resin.

Another objective of this invention is to provide a thermosetting pressure sensitive adhesive sheet which is characterized in that said thermosetting pressure sensitive adhesive layer is composed of the resin components which are illustrated as (A) - (C) below [(where the total amount of A) - (C) is 100 wt.%].

- of
- (A) 40- 85 wt.% of epoxy resin with an epoxy equivalent 150-300.
 - (B) 5-30 wt.% of epoxy resin having epoxy equivalent exceeding 300.
 - (C) 10-50 wt.% of acrylic copolymer which has a number average molecular weight of above 50,000 and which polymerizes with 15-50 wt.% of epoxy group-
- contained
and,
- (D) epoxy thermosetting resin.

In the following, the present invention will be described in detail.

In this invention, the thermosetting pressure sensitive adhesive composition and the pressure sensitive adhesive layer of the thermosetting pressure sensitive adhesive sheet contain the following materials as the resin components: acrylic copolymer (C) and epoxy resin from items (A) and (B) mentioned above.

There is not any limitation for the kinds of resins (A) and (B) mentioned above. For example, bisphenol -typed epoxy resin such as the following materials can be suggested: bisphenol A -typed epoxy resin, bisphenol F-typed epoxy resin, bisphenol AD-typed epoxy resin and water-added bisphenol A-typed epoxy resin. Other materials are various kinds of

epoxy resins, for example novolak-typed resin such as phenolnovolak-typed epoxy resin, cresolnovolak-typed epoxy resin and the like; glycidyl alkylether -typed epoxy resin such as polyalkylene poly-ol (neopentylglycol) polyglycidyl ether and the like; glycidyl amine -typed epoxy resin such as tetraglycidyl diaminodiphenylmethane, triglycidyl -p- aminophenol, triglycidyl -m- aminophenol, tetraglycidyl -m- xylene diamine and the like; glycidyl ester-typed epoxy resin such as glycidyl phthalate, diglycidyl hexahydrophthalate, diglycidyl tetrahydrophthalate and the like; ring aliphatic -typed epoxy resin such as vinylcyclohexane dioxide, 3,4- epoxy cyclohexyl methyl (3,4- epoxy cyclohexane) carboxylate, bis (3,4-epoxy-6-methyl cyclohexyl methyl) adipate and the like; heterocyclic epoxy resin such as triglycidyl isocyanurate, glycidylglycid oxyalkylhydantoin and the like; halogenides of these epoxy resins; epoxy group-contained resin being formed from the reaction of multi-basic acid or polyester polycarboxylic acid with these epoxy resins; polyglycidyl ester of polyester polycarboxylic acid and polyglycidyl ether of polyester poly-ol. Among these epoxy resins, from the point of view of easy access and for a high quality pressure sensitive adhesive composition and pressure sensitive adhesive sheet, bisphenol A-typed epoxy resin, novolak-typed epoxy resin are preferred. Particularly, bisphenol A-typed epoxy resin is the most desirable.

In this invention, more than two kinds of epoxy resin with two different epoxy equivalent values among these above-mentioned epoxy resins are used. That is, epoxy resin from more than one kind of epoxy resin (A) with an epoxy equivalent of 150-300 and from more than one kind of epoxy resin (B) with an epoxy equivalent exceeding 300 are used. If only epoxy resin (A) is employed, stickiness of the obtained pressure sensitive adhesive sheet would become too small, and the initial adhesion would be insufficient. On the other hand, with only epoxy resin (B), compatibility and distribution stability with respect to the acrylic copolymer would be insufficient. And, the obtained pressure sensitive adhesive composition, in some cases, would degrade and precipitate with time. In addition, the adhesion after thermosetting would tend to be insufficient.

For the epoxy resin (A), from the point of view of compatibility and good distribution stability with respect to acrylic

copolymer, it is preferred that epoxy resin in the liquid form at ambient temperature (about 20 C) be employed. On the other hand for the epoxy resin (B), from the point of view of a good "tuck" to the obtained pressure sensitive adhesive sheet, epoxy resin in the solid form at ambient temperature and with an epoxy equivalent of 400 - 1000 would be desirable.

The amount of epoxy resin (A) is in the range of 40-85 wt % with respect to 100 wt.% of resin component, preferably in the range of 40-75 wt.%. When the amount of epoxy resin (A) is far below the above lower limit range, adhesion after thermosetting, particularly the adhesion at high temperatures would become insufficient. On the other hand, at an epoxy amount far beyond the upper limit of the above range, it is found that the stickiness would tend to be extremely small and the initial adhesion would become insufficient.

It is required that the amount of epoxy resin (B) be in the range of 5-30 wt.% with respect to 100 wt.% of the resin component. Preferably, for a total amount of resin component amount of the acrylic copolymer (C) is x (wt.%), amount of epoxy resin (B) is y (wt.%), it is preferred that the amount be in the range expressed by the equation (1) below:

$$10 \leq y \leq -0.2x + 30 \dots\dots\dots(1)$$

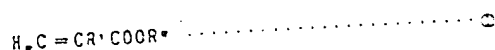
When the amount of epoxy resin (B) is too small, i.e. being far below the lower limit of the range mentioned above, stickiness would tend to be too small and the initial adhesion would become insufficient. On the other hand, at an epoxy amount far beyond the above-mentioned upper limit, it is found that compatibility and distribution stability with respect to the acrylic copolymer (C) would suffer.

In this invention, the acrylic copolymer (C) is formed by copolymerizing epoxy group-contained monomer (a) with an amount of 15-50 wt %, preferably 15-35 wt %, with respect to 100 wt % of the total amount monomer component which constructs said copolymer (C) (hereinafter, the total amount of monomer component is referred to as the monomer total amount). When the copolymerization amount of the above-mentioned monomer (a) far exceeds the above-mentioned upper limit it is found that smoothness in the copolymerization reaction would be lacking and an uniform copolymer would thus be difficult to obtain. In some

cases, gelation would occur, and adhesion after thermosetting of the adhesive composition and its adhesive sheet would tend to degrade. On the other hand, at a copolymer amount being significantly smaller than the above-mentioned lower limit, compatibility and distribution stability with respect to the epoxy resin would decrease. In addition, the adhesion after thermosetting, particularly, the adhesion at high temperatures would be insufficient.

For the monomer (a), the following materials can be suggested: (meta) ester acrylate of epoxy-contained alcohol such as glycidyl methacrylate and glycidyl acrylate and the like; and (meta) allyl alcohol or vinyl ether of epoxy-contained alcohol such as glycidyl allyl ether, glycidyl methallyl ether, glycidyl vinyl ether and the like. Among them, from the point of view of easy access and good copolymer reaction glycidyl methacrylate (hereinafter referred to as GMA) is desirable.

In this invention, the acrylic copolymer (C) is formed by copolymerizing the above-mentioned monomer (a) with acrylic or methacrylic monomer (b) which is expressed by the following equation (1):



[Where, R^1 is H or CH_2 , R^X is linear, chained or branched alkyl group with $C_2 - C_{10}$? illegible?].

For the example of R^X in monomer (c), the following materials can be suggested: methyl group, ethyl group, n-propyl group, n-butyl group, i-butyl group, n-hexyl group, n-octyl group, i-octyl group, 2-ethylhexyl group, i-nonyl group, n-dodecyl group and stearyl group. The concrete example is for example esteracrylate monomer such as methylacrylate, ethylacrylate, n-propylacrylate, n-butylacrylate, i-butylacrylate, t-butylacrylate, n-hexylacrylate, n-octylacrylate, i-octylacrylate, 2-ethylhexylacrylate, i-nonylacrylate, stearylacrylate and the like, estermethacrylate monomer such as methylmethacrylate, ethylmethacrylate, n-butylmethacrylate, i-butylmethacrylate, t-butylmethacrylate, n-hexylmethacrylate, n-octylmethacrylate, i-octylmethacrylate, 2-ethylhexylmethacrylate, i-nonylmethacrylate, n-dodecylmethacrylate, i-dodecylmethacrylate, stearylmethacrylate and the like.

The amount of monomer (b) is in the range of 50 - 85 wt % with respect to 100 wt % of the total amount of monomer, preferably

in the range of 65-85 wt.%. When monomer (b) is in the above-mentioned range, one would be able to achieve a good balance between adhesion and stickiness.

In this invention, the acrylic copolymer (C) contains the above-mentioned monomer (a) and (b) and polymer (c), other than monomer (a), which has at least one functional group besides the radical polymerizing unsaturated group. The monomer (c) contains the following materials as the functional group: carboxyl group, amide or substitution-amide group and mercaptal group. These monomers can be properly selected from one, two or more of the above monomers. As a representative example, the following materials can be suggested: carboxyl-contained monomer such as acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, maleic acid, maleic anhydride, fumaric acid, crotonic acid, citraconic acid (preferably acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid) and the like; hydroxyl group-contained monomer such as 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropylmethacrylate, diethylene glycol mono(metha)acrylate, polyethylene glycol mono(metha)acrylate, dipropylene glycol mono(metha)acrylate, polypropylene glycol mono(metha)acrylate, allyl alcohol, methallyl alcohol (preferably 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate) and the like; substitution amide group-contained monomer such as acrylamide, methacrylamide, N,N-dimethylacrylamide, N-methylacrylamide, N-n-butoxymethylacrylamide (preferably acrylamide, methacrylamide) and the like; amino or substitution group-contained monomer such as aminoethyl acrylate, N,N-dimethylaminoethyl acrylate, N,N-dimethylaminoethyl methacrylate, N,N-diethylaminoethyl methacrylate (preferably N,N-dimethylaminoethyl methacrylate, N,N-diethylaminoethyl methacrylate and the like and mercaptal group-contained monomer such as vinylmercaptal, allylmercaptal. Among these monomers (c), carboxy group-contained monomer, amide group-contained monomer and substitution-amino group-contained monomer can be conveniently selected.

The amount of monomer (c) is in the range of 0-15 wt.% with respect to 100 wt.% of the total amount of monomers.

In this invention, the acrylic copolymer (C) contains monomers (a) - (c) and monomer (d) which, other than the above-mentioned monomers (a) and (c), is copolymerizable with monomers (a) - (c).

For the monomer (d), the following materials can be suggested saturated aliphatic vinylester monomer such as vinyl formate, vinyl acetate, vinyl propionate and the like; linear chained or branched alkylester having $C_1 - C_{10}$ of alpha, beta -unsaturated carboxylic acid such as dibutylmalate, dibutylfumarate, dibutylitaconate, dioctylmalate, dioctylfumarate, dioctylitaconate and the like; aromatic vinyl monomer such as styrene, alpha-methylstyrene, vinyltoluene, ethylvinyl benzene and the like; and vinyl cyanide monomer such as acrylonitrile, methacrylonitrile and the like.

The amount of monomer (d) is generally in the range of 0 - 50 wt.%, preferably in the range of 0- 30 wt.%, with respect to the total amount of monomer of 100 wt.%. The utilization of monomer (d) varies with the kinds of monomers to be used. Therefore, a general number for the amount of monomer can not be determined. The selection is done in such a way that a good balance between adhesion and stickiness would be maintained and that the compatibility and distribution stability with respect to the epoxy resin would not suffer.

In this invention, number average molecular weight (hereinafter referred to as \overline{M}_n) of the acrylic copolymer (C) which is the main component of thermosetting pressure sensitive adhesive composition as well as thermosetting pressure sensitive adhesive sheet is above 50,000, preferably in the range of 80,000 - 200,000. When \overline{M}_n of copolymer (C) is too far below the lower limit of the above-mentioned range, it is found that the stickiness and initial adhesion would be insufficient. On the other hand, at a value of \overline{M}_n exceeding 200,000, fabrication of the copolymer would be difficult. Accordingly, it is preferred that \overline{M}_n be properly adjusted. Furthermore, average polymerization degree (hereinafter, referred to as \overline{M}_w) of said copolymer (C) is above 100,000, preferably at above 200,000, more preferable in the range of 300,000 - 1,000,000. When \overline{M}_w is above the lower limit of the above-mentioned range, stickiness and initial adhesion would be excellent. In addition, when \overline{M}_w is below the upper limit of the above-mentioned range, the fabrication would be comparatively easy. As a result, it is preferred that \overline{M}_w be selected within the above-mentioned range. Both \overline{M}_n and \overline{M}_w are determined, using the Gel Permeation Chromatography (hereinafter, referred to as GPC) method.

Glass transition (hereinafter, referred to as T_g) of the above-mentioned acrylic copolymer (C) is generally below 100 C, preferably at below 30 C, more preferred at below 0 C and most preferred at

below -50°C. The pressure sensitive composition and pressure sensitive adhesive sheet which are obtained in this temperature range exhibit excellent stickiness and initial adhesion.

In this invention, glass transition temperature (T_g) of the acrylic copolymer (C) can be determined as follows.

Glass transition temperature : about 10 mg of organic solution with about 50 wt.% of acrylic copolymer is introduced in a cylinder cell which has an inner diameter of 5 mm, a depth of about 5 mm and is made of aluminium to a thickness of about 0.05 mm. The glass transition temperature is measured by scanning from -150°C at a rate of 10°C/min., using the Differential Scanning Calorimeter, model SSC-5000, made by Seiko Electronics Industry Co., Ltd.

It is required that the amount of acrylic copolymer (C) be in the range of 10 - 50 wt.% with respect to 100 wt.% of the resin component. When the amount of acrylic copolymer (C) far exceeds the upper limit of above-mentioned range, adhesion after thermosetting would be insufficient. On the other hand, at an amount of acrylic copolymer being too far below the lower limit of the above-mentioned range, it is found that the stickiness would be too small and the initial adhesion would not be sufficient.

In this invention, there is not any limitation for the polymerization method for the acrylic copolymer (C). Other commonly known methods such as solution polymerization and emulsion polymerization can also be used. In the fabrication of thermosetting pressure sensitive adhesive composition, using the copolymer mixture being obtained by means of polymerization, solution polymerization which is resulted in a short time and with a relatively simple treatment process is desirable.

In general, the solution polymerization is carried out in a nitrogen circulation or at a circulation temperature for the organic solvent. The polymerization is done in a polymerization tank with a mixture of a desired organic solvent, monomer, polymerinitiator and if needed with a chain transfer agent. The reaction is made with applied heat for several hours with agitation. In this case at least a portion of the organic solvent, monomer, polymerinitiator and/or chain transfer agent can be added in succession.

For the organic solvent for polymerization, the following materials can be used: aromatic hydrocarbon such as benzene, toluene, xylene, aromatic naphtha and the like; aliphatic or alicyclic hydrocarbon such as n-hexane, n-heptane, n-octane, i-octane, n-decane, dibenzene, oil split², oil naphtha, telepine oil and the like; ester of ethylacetate, n-butylacetate, n-amylacetate, 3-methoxybutylacetate, methylbenzoate, cerosorb² acetate, butylcerosorb² acetate and the like; ketone such as acetone, methylethylketone, methylisobutylketone, isophorone, cyclohexanone, methylcyclohexanone and the like; glycolether such as ethyleneglycol methylether, ethyleneglycol ethylether, ethyleneglycol butylether and the like; and alcohol such as methylalcohol, ethylalcohol, n-propylalcohol, i-propylalcohol, n-butylalcohol, i-butylalcohol, s-butylalcohol, t-butylalcohol and the like. These organic solvents can be used separately or in a combination thereof.

In this invention, it is preferred that the thermosetting pressure sensitive adhesive composition is a solution of a solvent of mainly polar organic solvent which is able to dissolve epoxy thermosetting resin as will be discussed later. Among the above-mentioned organic solvents for polymerization, it is preferred that the organic solvent have a boiling point of 50-150 C, specially in the range of 60-100 C, and is able to substitute for the polar organic solvent. The latter can disperse easily in the organic solvent for polymerization. Particularly, organic solvent such as toluene, n-hexane, ethylacetate, acetone, methylethylketone, methylalcohol and n-propylalcohol is desirable.

For the polymerinitiator, the following materials can be used: organic peroxide such as benzoyl peroxide, lauroylperoxide, di-i-propylperoxy dicarbonate, di-2-ethylhexyl peroxydicarbonate, t-butylperoxide pivalate and the like, and azo compound such as 2,2'-azobis-i-butylnitrile, 2,2'-azobis-2,4-dimethyl valeronitrile, 2,2'-azobis-4-methoxy-2,4-dimethyl valeronitrile and the like. These materials can be used separately or in a combination thereof. The amount of said polymerinitiator is generally in the range of about 0.01 - 1.0 part by weight for 100 parts by weight of the total amount of monomer, preferably the range of 0.02 - 0.5 part by weight.

For the chain transfer agent, the following materials are suggested: cyanoacetate $C_1 - C_{10}$ alkylester of cyanoacetate, bromoacetate $C_1 - C_{10}$ alkylester of bromoacetate.

aromatic compound such as alkylester of bromoacetate; anthracene, phenanthrene, fluorene, g-phenyl fluorene and the like; aromaticnitro compound such as p-nitroanilin, nitrobenzene, dinitrobenzene, p-nitrobenzoic acid, p-nitrophenol, p-nitrotoluene and the like; benzoquinone derivative such as benzoquinone, 2,3,5,6-tetramethyl-p-benzoquinone and the like; borane derivative such as tributyl borane and the like; halide hydrocarbon such as carbon tetrabromide, carbon tetrachloride, 1,1,2,2-tetrabromoethane, trichloroethylene, bromotrichloromethane, tribromomethane, 3-chloro-1-propane and the like; aldehyd such as chloral, fualdehyd and the like; alkyl mercaptan of C₁ - C₁₀?; aromatic mercaptan such as thiophenol, toluene mercaptan and the like; mercapt acetate; C₁ - C₁₀ alkyl ester of mercaptal acetate; hydroxy alkylmercaptane of C₁ - C₁₀; terpene such as pinene, tapinolene and the like.

In the case whereby the chain transfer agent is employed, it is preferred that amount of the agent be in the range of 0.005 - 3 parts by weight for 100 parts by weight of the total amount of monomer.

The polymerization temperature is generally in the range of 30 - 180 C, preferably in the range of 60 - 150 C.

The thus employed copolymer solution contains 20 - 90 wt. % of the above-mentioned acrylic copolymer.

In this invention, the thermosetting pressure sensitive adhesive composition and pressure sensitive adhesive layer of the thermosetting pressure sensitive adhesive sheet which emoploys said composition contains epoxy thermosetting (D), together with epoxy resins (A), (B) and acrylic copolymer (C).

For the epoxy thermosetting resin (D), the following materials can be suggested: a compound (hereinafter, referred to as the cross-linking thermosetting agent) which contains a reactive group being able to react with epoxy group or hydroxyl group in the resin component inside the molecules of said thermosetting agent and this reactive group is generated with for example applied heat; and a compound (hereinafter, referred to as catalytic thermosetting agent) which contains group acting as a catalyst for the reaction with hydroxyl group and with cross-linking thermosetting agent inside said resin component or as a catalyst for the open-ring polymerization reaction of epoxy group in the molecules of the thermosetting agent

Among the above-mentioned cross-linking thermosetting agents, the following materials can be suggested for the thermosetting agent which is able to form additional reaction with epoxy group in the resin component: polyamide amine series which is obtained by reacting with polyamine and with polymer of unsaturated aliphatic acid such as first-grade or second-grade amino series of ring aliphatic, first grade or second grade amine series of aliphatic which contains aromatic or heterocyclic, linoleic acid or linolenic acid; multi-basic acid such as mercaptan compound, polymer of unsaturated aliphatic acid and octadecan dicarboxylic acid; and thermosetting agent of the active hydride compound. For the thermosetting agent which causes the addition or condensation reaction with the hydroxyl group in the resin component, the following materials can be suggested: block compound of phenol resin (rezole type), amino resin, polyisocyanate, block compound of polyisocyanate. Similar to acid anhydride, the material obtained from the addition reaction can be employed. The material can be formed as follows: first is with the addition reaction at the hydroxyl group in the resin component; then followed next with the addition reaction of epoxy resin with carboxyl group.

For the catalyst thermosetting agent, the following materials can be used: aliphatic, alicyclic or aromatic third-grade amine series or salt of these; imadazole series or its salt; amine amide series thermosetting agent; Lewis acid or Brønsted acid salt, and urea derivatives. In addition, the material can act as the epoxy group open ring polymer catalyst at the acid anhydride and at the multi basic acid such as polymer of the above-mentioned unsaturated aliphatic acid and octadecan dicarboxylic acid.

As will be discussed later, it is preferred that these various kinds of thermosetting agents distribute acrylic copolymer (C) in the above-mentioned epoxy resins (A) and (B). In this case, from the point of view of pot life of the mixture compound, high temperature activated thermosetting agent is desirable. In this high temperature activated thermosetting agent, for the proper cross-linking thermosetting agent for this invention, the following materials can be employed: first-grade or second-grade amine series of aliphatic which contains high temperature activation-typed alicyclic, aromatic or heterocyclic; high temperature activation-typed aromatic first grade or second grade amine series.

thermosetting agent of high melting point active hydride and acid anhydride. For the catalytic thermosetting agent the following materials can be used: amine amide thermosetting agent, high temperature activated third-grade amine or imidazole thermosetting agent, third-grade amine salt or imidazole salt thermosetting agent and urea derivative thermosetting agent.

For the above-mentioned first-grade or second-grade amine series of the aliphatic which contains high temperature activation-typed alicyclic, aromatic or heterocyclic, the following materials are suggested: 4-amino-2,2,6,6-tetramethyl piperidine, bis(4-amino-3-methylcyclohexyl) methane and 2,4-dihydrazino-5-methylamino-s-triazine. For the high temperature activation-typed aromatic first-grade or second-grade amine series, for example diamino diphenylsulfone, diamino diphenyl methane can be used. Whereas for the thermosetting agent of high melting point active hydride series, the following materials can be suggested: for example organic acid dihydrazid such as dicyanogen diamide, hydrazid adipate, 5-t-butyl hydantoin-1,3-di(carboxy ethyl) dihydrazid [Amikyua[®] VDH (product name), Ajinose Co., Ltd], octadecane-1,18-dicarboxylic dihydrazid [Amikyua LDH (product name), Ajinose Co., Ltd], and octadeca-7,11-diene-1,18-dicarboxylic acid dihydrazid [Amikyua UDH (product name), Ajinose Co., Ltd].

For the acid anhydride, the following materials can be suggested: aliphatic acid anhydride such as maleic anhydride, dodecyl succinic anhydride, polyadipic anhydride, polyazelaic anhydride, poly(ethylene octadecalin) anhydride, poly(phenyl hexadecalin) anhydride; alicyclic acid anhydride such as tetrahydrophthalic anhydride, methyltetrahydrophthalic anhydride, trialkyl tetrahydrophthalic anhydride, hexahydrophthalic anhydride and methylhexahydrophthalic anhydride; aromatic acid anhydride such as phthalic anhydride, trimellitic anhydride, pyromellitic anhydride, benzophenol tetracarboxylic anhydride, ethylene glycol bis anhydride, trimellitate and glycerol tris anhydride trimethylate.

For the amine imide thermosetting agent the following materials can be employed: trialkyl hydrazinium, aliphatic amide [YPH103, YPH201, YPH208 (product name), Yuka Shell[®] Epoxy Co., Ltd]. Whereas for the high temperature activated third-grade amine or imidazole thermosetting agent the following materials are suggested: 2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)phenyl-2-phenyl-4-methyl-5-hydroxymethyl imidazole and 2-phenyl-4-methylimidazole.

For the third-grade amine salt or imidazol salt thermosetting agent, Amikyua PN-23, MY-24 [(product name), Ajinoso Co. Ltd.] can be employed. And for the Lewis acid or Brønsted acid thermosetting agent, the following materials can be suggested for example, Lewis acid salt such as boron trifluoride monoethylamine salt, and Brønsted acid aliphatic sulfonium salt [Opton CP-66, CP-77 (product name), Asahi Denka Co. Ltd.]. Furthermore, for the urea derivative thermosetting agent, the following materials can be used, N,N-dimethyl urea, N,N'-dimethylurea, N,N'-diethyl urea, N-phenyl urea, N,N'-diphenyl urea, N,N,N'-triphenyl urea, N,N,N',N'-tetraphenyl urea, N-acetyl urea, N,N'-diacetyl urea, N-acetyl-N'-methyl urea, N-benzyl urea, N,N-dibenzoyl urea, N-benzene sulfonyl urea, N-p-toluene sulfonyl urea, N,p-toluene sulfonyl-N'-n-butyl urea, N-p-toluene sulfonyl-N'-i-butyl urea, N,N-dimethyl-N'-(3',4'-dichlorophenyl) urea, parabanic acid, N,N'-dimethyl parabanate, N,N'-dimethyl barbituric, 5,5-dimethyl hydantoin, 1,1,3-dimethyluracil and 1,5-dimethyluracil.

Among these thermosetting agents, from the point of view of a good pot life for the obtained thermosetting pressure sensitive adhesive composition and of a good adhesion of the said composition and the thermosetting pressure sensitive adhesive sheet, it is preferred that the materials which are high temperature activated cross-linking thermosetting agent such as dicyanodiamide (hereinafter, abbreviated as DICY), diamino diphenylsulfone and diamino diphenylmethane be employed. Furthermore, in the case of DICY which is a high temperature activated cross-linking thermosetting agent, one is able to reduce the thermosetting temperature by combining DICY with for example third-grade amine salt thermosetting agent and urea derivative thermosetting agent, both act as a high temperature activated catalytic thermosetting resin.

The cross-linking thermosetting agent in these epoxy thermosetting resins (D) is employed in such a way that for one epoxy group inside the resin component, number of activated hydrogen in said thermosetting agent is calculated to be in the range of 0.2 - 2.0, preferably in the range of 0.3 - 1.2 as in the case of thermosetting agent of the above-mentioned activated hydrogen compound and of aromatic amine; whereas for the case acid anhydride, number of the acid anhydride group is calculated to be in the range of 0.2 - 2.0, preferably in the range of 0.5 - 1.0. Furthermore for the catalytic thermosetting agent such as

amineimide thermosetting agent, thermosetting agent of third-grade or imidazole salt series, thermosetting agent of Lewis acid or Bronsted acid salt series, it is preferred that these thermosetting agents be used, in combination with the cross-linking thermosetting agent. Amount of the catalytic thermosetting agent is generally less than 40 parts by weight with respect to 100 parts by weight of cross-linking thermosetting agent.

It is acceptable that these epoxy thermosetting resins (D) distribute in the resin component which is formed in advance from acrylic copolymer (C) and from the above-mentioned epoxy resins (A) and (B). The distribution can also be done just before the mixture is used. However, in order to avoid the operation complexity, it is probable that the thermosetting agent is mixed in advance with epoxy resins (A), (B) and (C). Distribution of said thermosetting agent is not particularly limited to any methods. However, from the point of view of ease at distribution, it is preferred that said thermosetting agent be distributed after being dissolved in a dissolvable organic solvent.

The above-mentioned organic solvent can be the material which dissolves both resin component and epoxy thermosetting resin. In general, the polar organic solvent is used for this organic solvent. Some of the examples are: ketone series such as methylethylketone, methylcyclohexanone, diacetonealcohol and the like; glycol ether series such as ethyleneglycol methylether, ethyleneglycol ethylether, ethyleneglycol -i- propylether, ethyleneglycol butylether, diethyleneglycol dimethylether (digrime?), triethyleneglycol dimethylether (trigrime?), tetraethyleneglycol dimethylether (tetragrime?) and the like; glycolester series such as ethyleneglycol methyletheracetate, ethyleneglycol ethyletheracetate, ethyleneglycol -i- propyletheracetate and the like; and other non-proton polar organic solvent such as dimethylsulfoxide, dimethylsulfone, tetramethylsulfone, dimethylformamid, dimethylacetoamide, hexamethylphosphoric triamid, N-methylpyrrolidone, acetonitrile and the like.

In this invention, if needed, the following materials can be added to the thermosetting pressure sensitive adhesive composition for example stickiness promoting resin such as cumarone indene resin, terpenephenol

resin, p-t-butylphenol, acetylene resin, phenol formaldehyd resin, terpene resin, xylene formaldehyd resin, oil series hydrocarbon resin, hydrogen-added hydrocarbon resin, rosin derivatives, telepine resin and the like; other degeneration resins such as ethylene-vinyl acetate copolymer resin, ethylene-acrylic copolymer resin and ethylene-vinyl acetate-acrylic copolymer resin. The added amount of these resins for the total 100 parts by weight of the above-mentioned resin component is as follows: stickiness promoting resin is for example in the range of 0-60 parts by weight, particularly in the range of 0 - 40 parts by weight. And other degeneration resins are in the range of 0-50 parts by weight, particularly in the range of 0 - 20 parts by weight.

In this invention, the pressure sensitive adhesive composition, if needed, can be added with the commonly known additives of for example plasticizer such as ester phthalate series like dioctylphthalate, phosphoric ester series like tricrezyolphosphate, polybutene, process oil and the like; organic or inorganic colorant such as titanium acetate, carbon black, phthalocyanine and the like; inorganic replenishment agent such as clay, talc, calcium carbonate, silica, aluminium hydroxide, glass powder and the like; viscosity enhancing agent such as ultrfine particle-shaped silica anhydride [Aerozyl? 300 (product name), Nihon Aerozyl Co. Ltd.], activated ultrafine calcium carbonate [CCR (product name), Shiraishi Kogyo Co., Ltd.] and the like; ultraviolet absorber; and corrosion resistant agent.

In this invention, as a method of fabricating the thermosetting pressure sensitive adhesive composition, for example, epoxy resin (A) and (B) from more than 2 kinds of the above-mentioned materials and if needed with various additives are distributed at a predetermined amount in the polymerization organic solvent solution of the thus obtained acrylic copolymer (C). These components are mixed with applied heat. And the above-mentioned polymerization organic solvent is removed, using the commonly known distillation method to form a solvent mixture with epoxy resins (A) and (B), acrylic copolymer (C) and different additives if needed. Next, epoxy thermosetting resin (D) and polar organic solvent being able to dispersing dissolve said epoxy thermosetting resin (D) are added. And if needed, a suitable organic solvent is added to uniformly mix the solution.

In this invention, organic solvent solution of the thermosetting pressure sensitive adhesive composition is generally 30-70 wt. % in

the solidified portion. And its viscosity is in the range of 100 - 20000 cps, preferably in the range of 300 - 5000 cps (B-typed rotation viscometer, 25 C, 10 rpm; in the following the measurement conditions will remain the same).

In this invention, the thermosetting pressure sensitive adhesive composition is coated directly on one side or both side of the object (hereinafter called adhered object), using the knife coater, roll coater, air coater or spray coater. After drying, the adhered objects are laminated and solidified, using the thermosetting. The drying temperature is the temperature at which thermosetting of the pressure sensitive adhesive layer would not take place, being generally in the range of 50 - 120 C. The thermosetting temperature varies with the kinds of epoxy thermosetting resins (D), however, it is generally in the range of 100 - 250 C.

In this invention, for the adhered object which is able to properly use the thermosetting pressure sensitive adhesive composition, the following materials are suggested: metals, glass, plastics, woods, paper, slate, and rubber.

In this invention, the thermosetting pressure sensitive adhesive composition, with the commonly known coatings as mentioned above, can be coated on one side or both sides of different base materials such as nonwoven, woven fabric, knitting fabric, paper, and plastic film. In addition, an appropriate amount of said composition permeates and is dried in the base materials of for example nonwoven, woven fabric, knitting fabric and paper, and a release agent is mounted on the thus obtained pressure sensitive adhesive layer to form the thermosetting pressure sensitive adhesive sheet. One is also able to form the sheet as follows: Said thermosetting pressure sensitive adhesive composition is coated directly on the release agent and dried and a release agent is then mounted on its surface to form a (wickless) double side pressure sensitive adhesive sheet. Thickness of the pressure sensitive adhesive layer is generally in the range of 10-300 microns, preferably in the range of 20 - 200 microns. The drying is taken place at the above-mentioned temperature which is about 50 - 120 C.

The thus obtained thermosetting pressure sensitive adhesive sheet, as has been mentioned before, after being adhered to a desired location on the adhered object, will be solidly adhered to the object with applied heat. In the case of thermosetting double side

pressure sensitive sheet, one is able to laminate solidly the same or different kinds of adhered objects by inserting said double -side pressure sensitive adhesive sheet in between.

In this invention, thermosetting pressure sensitive adhesive composition and thermosetting pressure sensitive adhesive sheet is stored at below 10 C, preferably at below 0 C. Even being stored at ambient temperature (about 25 C) for more than a week, there is pot life on said composition and the adhesion property does not change. In addition, in order to preserve the adhesion property of the material for more than one month, various kinds of epoxy thermosetting resin (D) and a distribution amount should be properly selected.

(Examples)

The following examples and comparative examples serve to further illustrate this invention.

Compatibility, pot life testing method, method of fabricating a double -side pressure sensitive adhesive sheet for the testing of pressure sensitive adhesive composition, method of measuring the initial adhesion, adhesion and the storage stability of the pressure sensitive adhesive sheet are determined as follows.

(1) Composition compatibility test

The composition solution was exposed at 25 C, for 24 hours in a sealing state. Uniformity, transmission and existence of the precipitates were observed by eyes. And the evaluation was made, according to the following criteria.

- o composition solution was uniform and transparent, no precipitates
- A composition solution was uniform and cloudy, few precipitates were observed
- x composition solution was separated and not transparent, a large number of precipitates

(2) Composition potlife test

(2-1) Appearance

The composition solution was exposed at 25 C in a sealing state for 7 days. Afterwards, the evaluation was made, following the criteria below:

- oappearance, viscosity remained almost the same.
- ono change in appearance, however, the viscosity was increased.
- Δ.....no change in appearance, large increase in viscosity (with fluidity).
- xincrease in viscosity became extremely large (no fluidity) and with gelation.

(2-2) Adhesion property

By utilizing the composition solution which was kept at 25 C for 7 days, adhesion properties of the pressure sensitive adhesive sheet were measured, following the items (3) -(5) below. As compared with the case of the composition solution before the exposure, the evaluation was made, based on the following criteria.

- oinitial adhesion, adhesion did not change (decrease rate less than 10%).
- ofor the decrease rate of initial adhesion, adhesion, one was less than 10 %, while the other was in the range of 10-30%.
- Δ.....decrease of the initial adhesion, adhesion was one below 10 %, the other was in the range of 30 - 50%, or both had 10-30%.
- xfor the decrease rate of initial adhesion, adhesion, one was more than 50% or both with more than 30%.

(3) Fabrication method for the double side pressure sensitive adhesive sheet.

Polyamide fiber nonwoven with a thickness of about 100 microns was soaked in a composition solution which was adjusted to a solidification portion of 50-60 wt.% and to a viscosity of about 500 cps. And the solution was spread on a release material and, with a doctor blade, coated to a thickness after drying of about 250 microns. And the smoothness treatment of the surface was carried

out, by exposing to a hot air dryer at 80 C, for 10 minutes. Then the temperature was increased to 100 C for 20 minutes.

Next, the release material was mounted on the surface and slightly pressed for adhesion.

(4) Measurement of the initial adhesion.

On the surface of an aluminium plate having a thickness of 0.2 mm which was determined, following the alloy number A-1050 P of JIS H-4000 was cleaned, using a methanol soaked gauze. The double-side pressure sensitive adhesive sheet (release material was peeled off) was exposed such that about half the surface of the metal plate was covered. Again another aluminium plate which was treated similarly was mounted on said adhesive sheet and the lamination with pressure was done, following the JIS Z-0237 to form a test sample. Twenty minutes afterwards, this test sample was cut into 25 mm in width. And one side of the aluminium plate (where double-side pressure sensitive adhesive sheet was absent) was bent over to about 90°. The peeling strength (kg/25 mm) was measured at 20 C, 65 %RH, at a peeling speed of 300 mm/min, following the [90 C peeling off method] of JIS Z-0237. It is preferred that value of the initial adhesion be above 0.5 kg/ 25 mm, particularly preferred at 1.0 kg/ 25 mm.

(5) Measurement of the adhesion

(5-1) Adhesion at ambient temperature

Except that the test sample obtained in the previous item (3) was hardened with heat (thermosetting), using the predetermined conditions, followed by an exposure at 25 C for 24 hours, the peeling strength (kg/ 25mm) was measured, using the conditions in item (3). It is preferred that the adhesion be above .4 kg/ 25mm, preferably at above .5 kg/ 25 mm, particularly desirable at above .6 kg/ 25 mm.

(5-2) High temperature adhesion

Except that the test sample in item (3) was hardened with heat, followed by being exposed at 25 C for 24 hours, and then loaded in a isothermal container at a set up temperature for about 10 minutes

other conditions remained the same as the ones in item (3) to determine the peeling strength (kg/25 mm)

(6) Storage stability of the pressure sensitive sheet

The double- side pressure sensitive adhesive sheet obtained in item (3) was exposed at 25 C for 30 days. Afterwards, the measurement was made, following the methods in items (4) And (5). As compared with the adhesive sheet before exposure the evaluation was made, using the following criteria.

- o both initial adhesion, adhesion did not change (decrease rate less than 10 %).
- o initial adhesion and adhesion, one had a decrease rate of less than 10 %, the other with 10-30 %
- Δ initial adhesion and the adhesion, one had a decrease rate of less than 10 %, the other with 30 - 50 %, or both had a decrease rate in the range of 10 - 30 %.
- x initial adhesion and adhesion, one had a decrease rate of above 50 %, or both with a decrease rate of above 30 %.

Reference Example 1

37.5 parts by weight of ethylacetate (EAc) and 0.025 parts by weight of azobisisobutyronitrile (AIBN) as the organic solvent for initial additive and polymerinitiator were introduced in a separable flask which was equipped with a circulation cooling tube, stirrer, and a dropper. Afterwards, 25 wt % of the monomer mixture was added, heated, and polymerization was made for 20 minutes at a circulation temperature of (about 80 C). The monomer mixture was formed from 70 parts by weight of butylacrylate (BA) and 30 parts by weight of glycidyl methacrylate (GMA). Next under the circulation conditions, 75 wt % of the remainder of the monomer mixture and polymerinitiator solution forming from 25 parts by weight of EAc and 0.125 parts by weight of AIBN were dripped for 90 minutes. And about 30 minutes after the addition of the polymer initiator solution of 12.5 parts by weight of EAc and 0.25 part by weight of AIBN, 75 parts by weight of toluene was added, diluted to form an acrylic copolymer solution having a solidification portion of about

40 wt % and a viscosity of 2050 cps. \overline{M}_n of this copolymer was about 90,000. \overline{M}_w was about 600,000. And Tg was - 22°C.

Reference Examples 2-4

Except that ratio of BA and GMA changed and if needed, ratio of initial addition and successive addition of the organic solvent was changed, other conditions remained the same as the ones in reference example 1 to form the acrylic copolymer solution. \overline{M}_n , \overline{M}_w and Tg of the monomer composition and their copolymers of the acrylic copolymer solution were measured. And the results are summarized in Table 1.

Reference Example 5

The same equipment in reference example 1 was used. For the organic solvent, 50 parts by weight of toluene, 10 wt% of monomer mixture and 0.025 parts by weight of polymer initiator, similar to reference example 1 was introduced in a flask. And the polymerization was carried out at a circulation temperature for about 20 minutes. Next, the remaining 90 wt% of the monomer mixture and polymer initiator solution were dripped in succession for 90 minutes. The polymer initiator solution was formed from 8.3 parts by weight of toluene and 0.125 part by weight of AIBN. And for about 60 minutes, a polymer initiator solution being formed from 8.3 parts by weight of toluene and 0.25 part by weight of AIBN was added to form the acrylic copolymer solution. Viscosity, \overline{M}_n , \overline{M}_w and Tg of this acrylic copolymer solution are summarized in Table 1.

Reference Examples 6 and 7

Except that instead of using 70 parts by weight of BA and 30 parts by weight of GMA, 70 parts by weight of ethyl acrylate EA, 30 parts by weight of GMA, 80 parts by weight of EA and 20 parts by weight of GMA were used, and that ratio of the initial addition over the successive addition was changed, other conditions remained the same as the ones in reference example 1 to form the acrylic copolymer solution. The initial copolymerization conditions \overline{M}_n , \overline{M}_w and Tg of these copolymers are summarized in Table 1.

Example 1

75 parts by weight of acrylic copolymer (C) solution (about 30 parts by weight for copolymer) obtained in reference example 1, 50 parts by weight of Epicoat 828 [(product name), bisphenol A-typed epoxy resin (epoxy equivalent of about 190), Yuka Shell Epoxy Co.], as epoxy resin (A); 20 parts by weight of Epicoat 1001 [(product name), bisphenol A-typed epoxy resin (epoxy equivalent of about 480), Yuka Shell Epoxy Co. Ltd] as epoxy resin (B) were introduced in a separable flask which was equipped with a solvent outflow unit, thermometer, a stirrer and a dropper. The mixture was done with heat at 120 C and the solvent for polymerization was removed by flowing out. Next, this mixture was cooled down to about 50 C. Afterwards, for epoxy thermosetting agent, 4.2 parts by weight of dicyanodiamide (DICY) (number of activated hydrogen of DICY was made to 4 and the number of activated hydrogen was 0.54 with respect to one epoxy group) was dissolved in 17 parts by weight of dimethylformamid (DMF) to form a solution. The latter was added together with 70 parts by weight of organic solvent for viscosity adjustment (DMF/ethyleneglycol monomethylether = 1:1) and stirred to uniformly mix and to form the thermosetting pressure sensitive adhesive composition. The thermosetting pressure sensitive adhesive composition had a solidification portion of about 55 wt.% and a viscosity of about 1000 cps. Basic properties of said composition such as compatibility, pot life and the pressure sensitive adhesive tape from that composition were measured. And the results are summarized in Table 2.

Comparative Examples 1-2

Except that instead of using 50 parts by weight of epoxy resin (A) and 20 parts by weight of epoxy resin (B), 70 parts by weight of epoxy resin (A) alone was used; and that 30 parts by weight of epoxy resin (A) and 40 parts by weight of epoxy resin (B) were used, and that the amount of DICY and DMF varied according to the variation in the number of its epoxy number, other conditions

remained the same as in example 1 to form the thermosetting pressure sensitive adhesive composition. Basic properties, composition of the obtained thermosetting pressure sensitive adhesive composition and various properties of its pressure sensitive adhesive tape are summarized in Table 2.

Examples 2-3 and Comparative Examples 3-4.

Except that distribution ratio of epoxy resin (A) and (B) and acrylic copolymer (C) was changed, and combination of epoxy resin (A) and epoxy resin (B) was changed accordingly and that the amount of DICY and DMF changed, other conditions remained the same as the ones in example 1 to form the thermosetting pressure sensitive adhesive composition. Composition, basic properties of the obtained thermosetting pressure sensitive adhesive composition and various properties of the pressure sensitive adhesive tape from that composition were measured. And the results are summarized in Table 2.

Example 4

Except that as a thermosetting agent, 1.5 parts by weight of 1,1-dimethyl-3-(3', 4'-dichlorophenyl) urea was used, other conditions remained the same as the ones in example 1 to form the thermosetting pressure sensitive adhesive composition. Composition, basic properties of the thermosetting pressure sensitive adhesive composition and various properties of the tape from that composition were measured. And the results are summarized in Table 2.

Examples 5-7 and Comparative Examples 5-7

Except that instead of using the acrylic copolymer in reference example 1, acrylic copolymer in references 2-7 was used, and that the change in the amount of DICY and DMF, according to the variation in the number of epoxy group, other conditions were the same as the ones in example 1 to form the thermosetting pressure sensitive adhesive composition. Composition, basic properties of the composition and various properties of the tape from that composition were measured. And the results are summarized in Table 2.

TABLE 1

Item	Monomer composition (wt. %)		Monomer mixture	Initial adhesion (parts by weight)		Acrylic copolymer solution		Copolymer properties	
	BA	EA-GM		Organic solvent	Polymer in solvent (AIBN)	Viscosity (cps)	Solubility (wt. %)	M_n	T_g (°C)
Reference example				Kinds	Amount				
Ref. Ex. 1	70	30	25	EAC	37.5	0.025	2050	40	60/5
Ref. Ex. 2	40	60	"	"	50	"	3500	"	9/5
" 3	80	20	"	"	37.5	"	2260	"	95/5
" 4	90	10	"	"	"	"	1900	"	59/5
Ref. Ex. 5	70	30	10	HAT	50	"	600	60	60/5
Ref. Ex. 6	70	30	25	EAC	50	"	3250	40	2/5
" 7	80	20	"	"	"	"	2160	"	5/5
									-33
									-3
									-41
									-40
									-33
									-8
									-14

TABLE 2(L)

Items	Thermosetting pressure Sensitive Adhesive Composition														
	Distribution Composition (parts by weight)										Basic Properties				
	Epoxy resin		acrylic copolymer (C)		Epoxy (resin) thermosetting resin (D)			Viscosity (cps)	Solidification portion (wt. %)	Compatibility	Composition pot life				
	(A)	(B)	Kinds (ref. Ex. No.)	Distribution amount (pts. by wt.)	Kinds	Distribution amount (pts. by wt.)	Activated hydrogen amt. (me./epoxy (100pt))				Appearance	Adhesion			
	Kinds (epoxy equivalent)	Distribution amount (parts by wt.)													
Experiment No.															
Example 1	BPA-1 (190)	50	BPA (480)	20	1	30	DICY	4.2	0.54	1000	55	○	○	○	
Comp. Ex. 1	*	70	0	*	*	*	4.9	0.54	850	*	*	○	○	
" 2	*	30	BPA (480)	40	*	*	*	3.5	0.55	1300	*	x	-2	-2	
Comp. Ex. 3	*	30	*	10	*	60	*	3.5	0.55	1500	*	○	○	○	
Ex. 2	*	45	*	15	*	40	*	4.0	0.54	1350	*	*	*	*	
Ex. 3	*	55	*	25	*	20	*	6.6	0.82	950	*	*	*	*	
Comp. Ex. 4	*	70	*	25	*	5	*	6.6	0.73	700	*	*	*	*	
Ex. 4	*	50	*	20	*	30	*	4.2 1.5	0.54	1050	*	*	*	*	
Comp. Ex. 5	*	*	*	*	2	*	DICY	4.9	0.54	1300	*	△	x	△	
Ex. 5	*	*	*	*	3	*	*	4.0	0.55	1100	*	○	○	○	
Comp. Ex. 6	*	*	*	*	4	*	*	3.7	0.54	900	54	*	*	*	
Comp. Ex. 7	*	*	*	*	5	*	*	4.2	0.54	700	55	*	*	○	
Ex. 6	*	*	*	*	6	*	*	*	*	1200	*	*	*	*	
Ex. 7	*	*	*	*	7	*	*	4.0	0.55	1050	*	*	*	*	

*1 BPA ... Bisphenol A-type epoxy resin

*2 - ... can not measure due to the poor compatibility of the composition

TABLE 2 (2)

Items Experiments. No.	thermosetting conditions		Properties of pressure sensitive adhesive sheet		
	Temperature (°C)	Hardening time (minutes)	Initial adhesion (kg/25mm)	Adhesion (kg/25mm)	Storage stability
Example 1	175	90	1.9	2.3	○
Comp. Ex. 1	"	"	0	3.2	○
" 2	"	"	3.2	2.0	x
Comp. Ex. 3	"	"	2.3	3.0	○
Ex. 2	"	"	2.3	3.7	"
Ex. 3	"	"	1.6	3.0	"
Comp. Ex. 4	"	"	0	3.0	○
Ex. 4	125	"	2.2	7.1	"
Comp. Ex. 5	175	"	0.7	3.0	x
Ex. 5	"	"	1.4	3.6	○
Comp. Ex. 6	"	"	1.2	3.3	"
Comp. Ex. 7	"	"	0.2	3.7	"
Ex. 6	"	"	2.3	3.8	"
Ex. 7	"	"	2.0	9.0	"

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-189885

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)7月8日

C 09 J 163/00
C 08 L 63/00
C 09 J 7/02

J F M
N J W
J K A

8416-4 J
8416-4 J
6770-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全15頁)

⑭ 発明の名称 熱硬化型感圧接着剤組成物及び熱硬化型感圧接着シート

⑯ 特 願 平2-329831

⑰ 出 願 平2(1990)11月30日

優先権主張 ⑱ 平2(1990)4月26日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平2-108600
㉑ 平2(1990)5月31日 ㉒ 日本(JP) ㉓ 特願 平2-139929
㉔ 平2(1990)9月28日 ㉕ 日本(JP) ㉖ 特願 平2-260262

⑲ 発 明 者 南 園 隆 久 富山県魚津市相ノ木364-13

㉑ 発 明 者 宮 治 信 之 神奈川県茅ヶ崎市小和田3-14-31

㉒ 出 願 人 日本カーバイド工業株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号

明 細 書

1. 発明の名称

熱硬化型感圧接着剤組成物及び熱硬化型感
圧接着シート

2. 特許請求の範囲

(1) 下記(A)～(C)からなる樹脂成分〔但し、(A)
～(C)の合計が100重量%とする〕、

(A) エポキシ当量が150～300のエポキシ樹
脂 40～85重量%、

(B) エポキシ当量が300を超えるエポキシ樹
脂 5～30重量%、及び、

(C) エポキシ基を有する単量体を15～50重
量%共重合してなり、その数平均分子量が
5万以上であるアクリル系共重合体 10～
50重量%、

並びに、

(D) エポキシ樹脂硬化剤、
を含有してなることを特徴とする熱硬化型感圧
接着剤組成物、

(2) 下記(A)～(C)からなる樹脂成分〔但し、(A)
～(C)の合計が100重量%とする〕、

(A) エポキシ当量が150～300のエポキシ樹
脂 20～85重量%、

(B) エポキシ当量が300を超えるエポキシ樹
脂 5～30重量%、及び、

(C) エポキシ基を有する単量体を15～50重
量%共重合してなり、その数平均分子量が
5万以上であるアクリル系共重合体 10～
50重量%、

並びに、

(D) エポキシ樹脂硬化剤、
を含有してなる熱硬化型感圧接着剤組成物を有する
ことを特徴とする熱硬化型感圧接着シート、

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、常温で粘着性を有するとともに、被着
体に貼着後加熱により熱硬化して、強固に接着し、
特に、例えば100℃以上などの高温時においても
高度の接着力を保持するような感圧接着剤組成物を形

成させることができる熱硬化型感圧接着剤組成物に関し、また、このような熱硬化型感圧接着剤層を有する熱硬化型感圧接着シートに関する。

より詳しくは、エポキシ当量値の異なる2種以上のエポキシ樹脂及びエポキシ基含有単量体を特定量共重合してなる特定分子量のアクリル系共重合体それぞれ特定量からなる樹脂成分、並びに、エポキシ硬化剤を含有してなる熱硬化型感圧接着剤組成物及び該組成物を用いた熱硬化型感圧接着シートに関する。

〔従来の技術〕

従来、常温で粘着性を有し、加熱により熱硬化する感圧接着剤層を形成させることができる熱硬化型感圧接着剤組成物及びこのような感圧接着剤層を有する感圧接着シートは、既にいくつか知られている。

例えば、特開昭63-312380号公報には、エポキシ樹脂、好ましくは平均分子量がほぼ1000以下のビスフェノール型エポキシ樹脂に、粘着性を有するTgが-50℃以下のポリマーを形成するモノマーを

主成分とし、凝集力を向上するTgが0℃以上のポリマーを形成する成分およびカルボキシル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、メチロール基、アルコキシメチル基、アミノ基、アミド基、アリル基等の官能基を含有する反応性モノマー（特に好適にはヒドロキシル基を有する反応性モノマー）を共重合させて得られた共重合体を、エポキシ樹脂100重量部に対して30～200重量部配合した熱硬化型感圧接着剤組成物が記載されている。そして、この提案の実施例1(d)にはエポコート828 70重量部、エポコート1001 30重量部、エポキシ基を含有する市販アクリル粘着剤100重量部、ジシアンジアミド5重量部、及び、アミン系硬化促進剤からなる組成物が開示されている。

しかしながら上記提案には、使用する市販アクリル粘着剤における「エポキシ基を含有する反応性モノマー」の共重合量に関してなど、全く開示されていない。また一般に、市販アクリル粘着剤における「エポキシ基を含有する反応性モノマー」の共重合量はせいぜい5重量%程度までであり、仮

に、上記提案の「エポキシ基を含有する反応性モノマー」の共重合量が、実施例1(c)における水酸基含有反応性モノマーの共重合量と同様に3モル%程度[例えば、ブチルアクリレートに対してグリシジルメタクリレート3モル%(約3.3重量%)]であって、本発明における共重合量より少ない場合には、接着剤組成物の相溶性及び加熱硬化後の接着力、特に高温時の接着力の点で全く不十分な結果しか得られないのである。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明者らは、従来の熱硬化型感圧接着剤組成物及び熱硬化型感圧接着シートが有していた前記のごとき問題点を解決して、接着剤組成物としての各種安定性に優れ、且つ、熱硬化前における高粘着性及び熱硬化後における高接着力、特に、例えば100℃以上など高温時における接着力(以下、高温接着力ということがある)を兼ね備えた優れた熱硬化型感圧接着剤組成物、さらには、熱硬化型感圧接着シートを得るべく研究を行った結果、エポキシ当量約190のビスフェノールA型エポキシ樹脂

(常温で液状)60重量部、エポキシ当量約480のビスフェノールA型エポキシ樹脂(常温で固体)20重量部及びブチルアクリレート70重量%とグリシジルメタクリレート30重量%とからなる共重合体(数平均分子量約9万)20重量%からなる樹脂混合物にジシアンジアミドを配合した熱硬化型感圧接着剤組成物は、樹脂相溶性が良く、配合安定性に優れ、例えば、1週間以上室温で放置しても分離・沈降したり、増粘ゲル化したりすることなく、また、この組成物を用い、不織布を芯材として作成した両面感圧接着シートは、優れた粘着性を有するとともに、熱硬化後の接着力、特に高温時における接着力にも極めて優れていることを見出だし、更に研究を進めて本発明を完成した。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、下記(A)～(C)からなる樹脂成分(但し、(A)～(C)の合計が100重量%とする)。

(A) エポキシ当量が150～300のエポキシ樹脂
40～85重量%、

(B) エポキシ当量が300を超えるエポキシ樹脂

5～30重量%、及び、

- (C) エポキシ基を有する単量体を15～50重量%共重合してなり、その数平均分子量が5万以上であるアクリル系共重合体10～50重量%、

並びに、

- (D) エポキシ樹脂硬化剤、

を含有してなることを特徴とする熱硬化型感圧接着剤組成物の提供を目的とするものであり、また、下記(A)～(C)からなる樹脂成分[但し、(A)～(C)の合計が100重量%とする]、

- (A) エポキシ当量が150～300のエポキシ樹脂40～85重量%、
 (B) エポキシ当量が300を超えるエポキシ樹脂5～30重量%、及び、
 (C) エポキシ基を有する単量体を15～50重量%共重合してなり、その数平均分子量が5万以上であるアクリル系共重合体10～50重量%、

並びに、

ルキルエーテル系エポキシ樹脂；例えば、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジル-p-アミノフェノール、トリグリシジル-m-アミノフェノール、テトラグリシジル-m-キシレンジアミン等のグリシジルアミン系エポキシ樹脂；例えば、ジグリシジルフタレート、ジグリシジルヘキサヒドロフタレート、ジグリシジルトetraヒドロフタレート等のグリシジルエステル系エポキシ樹脂；例えば、ビニルシクロヘキセンジオキシド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(3,4-エポキシシクロヘキサン)カルボキシレート、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート等の環状脂肪族型エポキシ樹脂；例えば、トリグリシジリスシアヌレート、グリシジルグリシドオキシアルキルヒダントイン等の複素環式エポキシ樹脂などが例示でき、さらに、これらエポキシ樹脂のハロゲン化物；これらエポキシ樹脂に多塩基酸またはポリエステルポリカルボン酸を反応して得られるエポキシ基含有樹脂；ポリエステルポリカルボン酸のポリグリシジルエステル；ポリエステル

- (D) エポキシ樹脂硬化剤、

を含有してなる熱硬化型感圧接着剤層を有することを特徴とする熱硬化型感圧接着シートの提供を目的とするものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の熱硬化型感圧接着剤組成物及び熱硬化型感圧接着シートの感圧接着剤層は、樹脂成分として、上記(A)及び(B)からなるエポキシ樹脂並びにアクリル系共重合体(C)を含有してなる。

前記のエポキシ樹脂(A)及び(B)の種類としては、特に限定されるものではなく、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂を例示することができる。またこれらの他に、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；例えば、ポリアルキレンポリオール(ネオペンチルグリコールなど)ポリグリシジルエーテル等のグリシジルア

ルポリオールのポリグリシジルエーテル；などの各種エポキシ樹脂を例示することができる。これらエポキシ樹脂のうち、入手の容易さや得られる感圧接着剤組成物および感圧接着シートの接着物性の良さなどの観点から、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂の使用が好ましく、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の使用が特に好ましい。

本発明においては、これらエポキシ樹脂の中からエポキシ当量値の相異なる2種以上のエポキシ樹脂、すなわち、エポキシ当量が150～300のエポキシ樹脂(A)1種以上及びエポキシ当量が300を超えるエポキシ樹脂(B)1種以上のエポキシ樹脂を用いる。該エポキシ樹脂(A)のみの使用では、得られる感圧接着シートの粘着性が過小となり、初期接着力も不十分となるので好ましくなく、エポキシ樹脂(B)のみの使用では、アクリル系共重合体との相溶性、配合安定性などが不十分となって、得られる感圧接着剤組成物が経時的に分離・沈降する場合があるとともに、熱硬化後の接着力も不十

分となりがちであり好ましくない。

このようなエポキシ樹脂(A)としては、アクリル系共重合体との相溶性や配合安定性の良さ等の観点から常温(約20℃)で液状のエポキシ樹脂を用いるのが好ましく、エポキシ樹脂(B)としては、得られる感圧接着シートのタックの良さ等の観点から、エポキシ当量が400~1000で且つ常温で固体のエポキシ樹脂を用いるのが好ましい。

エポキシ樹脂(A)の使用量は、樹脂成分100重量%に対して40~85重量%であり、好ましくは40~75重量%である。エポキシ樹脂(A)の使用量が該下限値未満と少なすぎでは加熱硬化後の接着力、特に高温時の接着力が不足しがちであり好ましくなく、該上限値を超えて多過ぎでは粘着性が過小となる傾向にあり、初期接着力も不足しがちになるので好ましくない。

エポキシ樹脂(B)の使用量は、樹脂成分100重量%に対して5~30重量%の範囲内である必要があり、好ましくは、樹脂成分の合計量に対するアクリル系共重合体(C)の量を x (重量%)、エポキシ樹脂

くない。一方、該共重合量が該下限値未満と少なすぎでは、エポキシ樹脂との相溶性や配合安定性が低下することがあるとともに、熱硬化後の接着力、特に高温時の接着力が不十分となる傾向にあるので好ましくない。

上記の単量体(a)としては、例えば、グリシジルメタクリレート、グリシジリアクリレートなどのエポキシ基含有アルコールの(メタ)アクリル酸エステル類;例えば、グリシジリアリルエーテル、グリシジリメタリルエーテル、グリシジリビニルエーテルなどのエポキシ基含有アルコールの(メタ)アリルアルコールもしくはビニルエーテル類;等を例示することができる。これらのうち、入手の容易さ、共重合反応性の良さなどの観点からグリシジルメタクリレート(以下、GMAと略称することがある)の使用が好ましい。

本発明に用いられるアクリル系共重合体(C)は、上記単量体(a)とともに下記一般式①で表されるアクリル酸またはメタクリル酸単量体(b)を共重合してなるものである。

(B)の使用量 y (重量%)とした時に下記式①で表される範囲となるようにするのが好ましい。

$$10 \leq y \leq -0.2x + 30 \cdots \cdots \text{①}$$

エポキシ樹脂(B)の使用量が上記下限値未満と少なすぎでは、粘着性が過小となる傾向にあり、また、初期接着力も不十分となりがちで好ましくなく、上記上限値を超えて多過ぎでは、アクリル系共重合体(C)との相溶性や配合安定性が損なわれがちとなり好ましくない。

本発明に使用することのできるアクリル系共重合体(C)は、エポキシ基を有する単量体(a)を、該共重合体(C)を構成する単量体成分の合計量(以下、単量体総量と略称することがある)100重量%に対して15~50重量%、好ましくは15~35重量%を共重合してなるものである。該単量体(a)の共重合量が該上限値を超えて多過ぎると、共重合反応の円滑さに欠け、均質な共重合体が得られ難く、場合によりゲル化を起こすなどの問題点があるとともに、得られる接着剤組成物や接着シートの熱硬化後の接着力もむしろ低下する傾向にあり好まし



〔但し、 R^1 はHまたは CH_3 、 R^* は $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖もしくは分枝アルキル基を示す〕

上記単量体(c)における基 R^* の例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基、 i -オクチル基、2-エチルヘキシル基、 i -ノニル基、 n -ドデシル基、ステアシル基などを挙げることができ、その具体例としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、 n -プロピルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、 i -ブチルアクリレート、 t -ブチルアクリレート、 n -ヘキシルアクリレート、 n -オクチルアクリレート、 i -オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 i -ノニルアクリレート、ステアシルアクリレートなどのアクリル酸エステル単量体;例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、 n -ブチルメタクリレート、 i -ブチルメタクリレート、 t -ブチルメタクリレート、 n -ヘキシルメタクリレート、 n -オクチルメタクリレート、 i -オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシル

メタクリレート、1-ノニルメタクリレート、n-ドデシルメタクリレート、1-ドデシルメタクリレート、ステアシルメタクリレートなどのメタクリル酸エステル単量体;等を例示することができる。

上記単量体(b)の使用量は、単量体総量100重量%に対して、例えば、50~85重量%、好ましくは65~85重量%であるのが良い。該単量体(b)を上記使用量範囲において適宜選択利用することにより、接着力、粘着性などの良好なバランスが達成できる。

また、本発明に用いられるアクリル系共重合体(C)は、上記単量体(a)および(b)とともに、ラジカル重合性不飽和基のほかに少なくとも1個の官能性基を有する単量体であって、単量体(a)以外の単量体(c)を共重合成分として含有させることができる。このような単量体(c)としては、官能性基として、例えば、カルボキシル基、水酸基、アミド基もしくは置換アミド基、アミノ基もしくは置換アミノ基、メルカプト基などを有する単量体を挙げることができ、本発明においてはこれらの中から1

トキシメチルアクリルアミド(好ましくは、アクリルアミド、メタクリルアミド)などのアミド基もしくは置換アミド基含有単量体;例えば、アミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、(好ましくは、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート)などのアミノ基もしくは置換アミノ基含有単量体;例えば、ビニルメルカプタン、アリルメルカプタンなどのメルカプト基含有単量体;等を例示することができる。これらの単量体(c)のうち、カルボキシル基含有単量体、アミド基含有単量体及び置換アミノ基含有単量体を好適に使用することができる。

上記単量体(c)の使用量は、単量体総量100重量%に対して、例えば、0~15重量%程度の量を例示することができる。

さらに、本発明に用いられるアクリル系共重合体(C)は、前記単量体(a)~(c)とともに、該単量体

種または2種以上の単量体を適宜選択して用いることができる。これら単量体の具体例としては、

例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、シトラコン酸(好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸)などのカルボキシル基含有単量体;例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、アリルアルコール、メタリルアルコール(好ましくは、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート)などの水酸基含有単量体;例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-n-ブ

(a)~(c)と共重合可能な(a)~(c)以外の共単量体(d)を共重合成分として含有させることができる。

このような共単量体(d)としては、例えば、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニルなど飽和脂肪酸ビニルエステル単量体;例えば、ジブチルマレート、ジブチルフマレート、ジブチルイタコネート、ジオクチルマレート、ジオクチルフマレート、ジオクチルイタコネート等の α 、 β -不飽和ジカルボン酸のC₁~C₁₀の直鎖もしくは分枝アルキルエステル;例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン等の芳香族ビニル単量体;例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアニ化ビニル単量体;等を例示することができる。

上記共単量体(d)の使用量は、単量体総量100重量%に対して、一般に0~50重量%、好ましくは0~30重量%程度の量が好適である。該共単量体(d)の使用は、該共単量体の種類によっても変り得るので一義的には使用量はきめられないが、接着力と粘着性とのバランス及びエポキシ樹脂との相溶

性、配合安定性などを損なわない範囲で適宜に選択することができる。

本発明の熱硬化型感圧接着剤組成物及び熱硬化型感圧接着シートの主成分であるアクリル系共重合体(C)の数平均分子量(以下、 \overline{M}_n と略称することがある)は5万以上、好ましくは8~20万である。該共重合体(C)の \overline{M}_n が該下限値未満と小さ過ぎては粘着性および初期接着力が不十分となりがちであり好ましくない。また、 \overline{M}_n が20万を超えた共重合体の製造は容易ではないので \overline{M}_n は該範囲内になるように調節するのが良い。また、該共重合体(C)の重量平均分子量(以下、 \overline{M}_w と略称することがある)は、一般に10万以上、好ましくは20万以上、特に好ましくは30万~100万であるのが良い。 \overline{M}_w が該下限値以上であれば、粘着性および初期接着力に優れているので好ましく、一方、該上限値以下であれば製造も比較的容易にできるので、該 \overline{M}_w は該範囲内になるように調節するのが良い。なお、この \overline{M}_n 及び \overline{M}_w は、いずれもゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、GPCと略称する)によ

量、前記樹脂成分100重量%に対して10~50重量%である必要があり、好ましくは15~45重量%である。アクリル系共重合体(C)の使用量が該上限値を超えて多過ぎては、加熱硬化後の接着力が不足しがちであり好ましくなく、該下限値未満と少な過ぎては、粘着力が過小となる傾向にあり、初期接着力も不足しがちになるので好ましくない。

本発明に用いる前記アクリル系共重合体(C)の重合方法は特に限定されるものではなく、溶液重合、乳化重合など公知の方法を採用できるが、重合により得られた共重合体混合物を用いて熱硬化型感圧接着剤組成物を製造するに当り、処理工程が比較的簡単で且つ短時間で実行得る溶液重合の採用が好ましい。

溶液重合は、一般に、重合槽内に所定の有機溶媒、単量体、重合開始剤、および、必要に応じて用いられる連鎖移動剤を仕込み、窒素気流中又は有機溶媒の回流温度で、攪拌しながら数時間加熱反応させることにより行われる。この場合に有機溶媒、単量体、重合開始剤および/または連鎖移動剤の

測定値に基づいて求めたものとする。

また上記アクリル系共重合体(C)のガラス転移点(以下、 T_g と略記することがある)は、一般に100℃以下、好ましくは30℃以下、より好ましくは0℃以下、特に好ましくは-5℃以下である。該上限値以下の温度では得られる感圧接着剤組成物及び感圧接着シートが優れた粘着性および初期接着性を有しているので好ましい。

なお本発明において、アクリル系共重合体(C)のガラス転移点(T_g)は下記により測定決定された値である。

ガラス転移点:厚さ約0.05mmのアルミニウム箔製の、内径約5mm、深さ約5mmの円筒型のセルに、アクリル系共重合体の約50重量%有機溶媒溶液試料約10mgを秤取し、100℃で2時間乾燥したものを測定試料とする。セイコー電子工業製SSC-5000型示差走査熱量計(Differential Scanning Calorimeter)を用い、-150℃から昇温速度10℃/minで測定決定する。

本発明におけるアクリル系共重合体(C)の使用

少なくとも一部を逐次添加してもよい。

上記の重合用有機溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、芳香族ナフサ等の芳香族炭化水素類;n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、i-オクタン、n-デカン、ジベンテン、石油スピリット、石油ナフサ、テレピン油等の脂肪族系もしくは脂環族系炭化水素類;エチルアセテート、n-ブチルアセテート、n-アミルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、メチルベンゾエート、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のエステル類;アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、イソホロン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等のケトン類;エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル等のグリコールエーテル類;例えばメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、i-ブチルアルコール、s-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール等のアルコール類;等を挙げるこ

ができる。これらの有機溶媒はそれぞれ単独で、または、2種以上混合して用いることができる。

なお、本発明の熱硬化型感圧接着剤組成物は、後記するエポキシ樹脂硬化剤等を溶解できる極性有機溶媒を主成分とする溶媒の溶液とするのが好ましいので、上記の重合用有機溶媒のうち、得られる共重合体溶液から該重合用有機溶媒を揮散させ容易に極性有機溶媒に置換可能な、沸点50～150℃、特に、60～100℃の有機溶媒を用いるのが好ましく、就中、トルエン、*n*-ヘキサン、エチルアセテート、アセトン、メチルエチルケトン、メチルアルコール、*n*-プロピルアルコール等の有機溶媒を用いるのが特に好ましい。

前記重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、カプロイルパーオキシド、ジ-*i*-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシビバレート等の有機過酸化物；例えば、2,2'-アゾビス-*i*-ブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、

2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物；等をそれぞれ単独又は組み合わせて使用することができる。該重合開始剤の使用量は、単量体総量100重量部に対して、一般に、約0.01～1.0重量部、好適には約0.02～0.5重量部用いられる。

また、前記連鎖移動剤としては、例えば、シアノ酢酸；シアノ酢酸のC₁～C₈アルキルエステル類；プロモ酢酸；プロモ酢酸のC₁～C₈アルキルエステル類；アントラセン、フェナントレン、フルオレン、9-フェニルフルオレンなどの芳香族化合物類；*p*-ニトロアニリン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、*p*-ニトロ安息香酸、*p*-ニトロフェノール、*p*-ニトロトルエン等の芳香族ニトロ化合物類；ベンゾキノン、2,3,5,6-テトラメチル-*p*-ベンゾキノン等のベンゾキノン誘導体類；トリブチルボラン等のボラン誘導体；四臭化炭素、四塩化炭素、1,1,2,2-テトラブromoエタン、トリブromoエチレン、トリクロロエチレン、プロモトリクロロメタン、トリブromoメタン、3-クロロ-1-プロペン等のハロゲン化炭

化水素類；クロラール、フラルアヒド等のアルデヒド類；C₁～C₈のアルキルメルカプタン類；チオフェノール、トルエンメルカプタン等の芳香族メルカプタン類；メルカプト酢酸；メルカプト酢酸のC₁～C₈アルキルエステル類；C₁～C₈のヒドロキラルアルキルメルカプタン類；ピネン、ターピノレン等のテルペン類；等を挙げることができる。

上記連鎖移動剤を用いる場合その使用量は、単量体総量100重量部当り、約0.005～3.0重量部であるのが好ましい。

重合温度としては、一般に約30～180℃、好ましくは約60～150℃の範囲が良い。

かくして得られる本発明に好適に用いられる共重合体溶液は、通常、前記アクリル系共重合体を20～90重量%含有している。

本発明の熱硬化型感圧接着剤組成物及び該組成物を用いて得られる熱硬化型感圧接着シートの感圧接着剤層は、前記エポキシ樹脂(A)及び(B)、アクリル系共重合体(C)とともに、エポキシ樹脂硬化剤(D)を含有する。

上記のエポキシ樹脂硬化剤(D)としては、該硬化剤の分子中に、樹脂成分中のエポキシ基もしくは水酸基と反応する反応性基を有するか又は加熱等によりこのような反応性基を生ずるような化合物(以下、架橋性硬化剤と称することがある)、及び、硬化剤分子中に樹脂成分中のエポキシ基の開環重合反応の触媒又は該樹脂成分中のエポキシ基もしくは水酸基と架橋性硬化剤との反応の触媒として作用するような基を有する化合物(以下、触媒性硬化剤と称することがある)を挙げるることができる。

上記架橋性硬化剤のうち樹脂成分中のエポキシ基と付加反応を起こす硬化剤としては、例えば、鎖状脂肪族の1級または2級アミン類、脂環、芳香環もしくは複素環含有脂肪族の1級または2級アミン類、芳香族1級もしくは2級アミン類、リノール酸やリノレン酸などの不飽和脂肪酸の重合物とポリアミン類とを反応させて得られるポリアミドアミン類、メルカプタン系化合物、不飽和脂肪酸の重合物やオクタデカンジカルボン酸などの多塩基酸、活性水素化合物系硬化剤等を例示することができ、

樹脂成分中の水酸基と付加もしくは縮合反応を起こす硬化剤としては、例えば、フェノール樹脂(レゾール型)、アミノ樹脂、ポリイソシアネート、ポリイソシアネートのブロック化物等を例示することができる。また酸無水物のように、先ず樹脂成分中の水酸基に付加反応し、次いで生ずるカルボキシ基とエポキシ基とが付加反応するものも使用できる。

更に、前記触媒性硬化剤としては、脂肪酸、脂環族もしくは芳香族3級アミン類またはこれらの塩類、イミダゾール類またはその塩類、アミンアミド系硬化剤、ルイス酸またはプレンステッド酸塩、尿素誘導体等を例示でき、また、上記不飽和脂肪酸の重合体やオクタデカンジカルボン酸などの多塩基酸及び酸無水物にもエポキシ基開環重合触媒としての作用がある。

これらの各種硬化剤は、後記するように予め前記エポキシ樹脂(A)及び(B)並びにアクリル共重合体(C)に配合しておくのが好ましいが、この場合、配合物のポットライフの長さ等の観点から高温活

性化型硬化剤の使用が好ましい。このような高温活性化型硬化剤のうち、本発明に好適に使用できるものとしては、架橋性硬化剤として、高温活性化型脂環、芳香環もしくは複素環含有脂肪族の1級または2級アミン類、高温活性化型芳香族1級もしくは2級アミン類、高融点の活性水素化合物系硬化剤、酸無水物等を、触媒性硬化剤として、アミンイミド系硬化剤、高温活性化3級アミンもしくはイミダゾール系硬化剤、3級アミン塩もしくはイミダゾール塩系硬化剤、尿素誘導体系硬化剤等を例示できる。

上記高温活性化型脂環、芳香環もしくは複素環含有脂肪族の1級または2級アミン類としては、例えば、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、2,4-ジヒドラジノ-6-メチルアミノ-s-トリアジン等が、高温活性化型芳香族1級もしくは2級アミン類としては、例えば、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルメタン等が、また、高融点活性水素化合物系硬化剤としては、例えば、ジシア

ンジアミド;例えば、アジピン酸ヒドラジド、5-ヒンブチルヒダントレン-1,3-ジ(カルボキシエチル)ジヒドラジド[アミキュアVDH(商品名)、味の素㈱]、オクタデカン-1,18-ジカルボン酸ジヒドラジド[アミキュアLDH(商品名)、味の素㈱]、オクタデカン-7,11-ジエン-1,18-ジカルボン酸ジヒドラジド[アミキュアUDH(商品名)、味の素㈱]などの有機酸ジヒドラジド;等を例示できる。

酸無水物としては、例えば、無水マレイン酸、ドデシル無水コハク酸、ポリアジピン酸無水物、ポリアゼライン酸無水物、ポリセバシン酸無水物、ポリ(エチレンオクタデカニン酸)無水物、ポリ(フェニルヘキサデカニン酸)無水物等の脂肪族酸無水物;例えば、チトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチル無水ハイミックス酸等の脂環族酸無水物;例えば、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリ

コールビス無水トリメリテート、グリセロールトリス無水トリメリテート等の芳香族酸無水物;等を例示できる。

更に、アミンイミド系硬化剤としては、トリアルキルヒドラジニウム脂肪族アミド[YPH103、YPH201、YPH208(商品名);油化シェルエポキシ㈱]が、高温活性化3級アミンもしくはイミダゾール系硬化剤としては、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール等が、3級アミン塩もしくはイミダゾール塩系硬化剤としては、アミキュアPN-23、NY-24[(商品名);味の素㈱]が、ルイス酸もしくはプレンステッド酸塩系硬化剤としては、例えば、三フッ化ホウ素モノエチルアミン塩などのルイス酸塩;例えば、プレンステッド酸脂肪族スルホニウム塩[オプトンCP-66、CP-77(商品名)、旭電化㈱]などが、また、尿素誘導体系硬化剤としては、例えば、N,N-ジメチル尿素、N,N'-ジメチル尿素、N,N'-ジエチル尿素、N-フェニル尿素、N,N-ジフェニル尿素、N,N,N'-トリ

フェニル尿素、N,N,N',N'-テトラフェニル尿素、N-アセチル尿素、N,N'-ジアセチル尿素、N-アセチル-N'-メチル尿素、N-ベンジル尿素、N,N-ジベンゾイル尿素、N-ベンゼンスルホニル尿素、N-p-トルエンスルホニル尿素、N-p-トルエンスルホニル-N'-n-ブチル尿素、N-p-トルエンスルホニル-N'-i-ブチル尿素、N,N-ジメチル-N'-(3',4'-ジクロロフェニル)尿素、パラバン酸、N,N'-ジメチルパラバン酸、N,N'-ジメチルバルビツル酸、5,5-ジメチルヒダントイン、1,3-ジメチルウラシル、1,5-ジメチルウラシル等が例示できる。

これらの硬化剤のうち、得られる熱硬化型感圧接着剤組成物のポットライフのよさや該組成物及び熱硬化型感圧接着シートの接着性能のよさ等の観点から、高温活性型の架橋性硬化剤であるジシアンジアミド(以下、DICYと略称することがある)、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルメタン等の使用が特に好ましい。また、例えば高温活性型の架橋性硬化剤であるDICYなどを用いるときには、高温活性型の触媒性硬化剤として

硬化剤は、予め該(A)、(B)及び(C)成分に配合しておくのがよい。該硬化剤の配合方法は特に限定されるものではないが、配合の容易さなどの観点から、該硬化剤を溶解可能な有機溶媒に溶解してから配合するのが好ましい。

上記の有機溶媒は、樹脂成分およびエポキシ樹脂硬化剤の両者を溶解するものであるのが良く、このような有機溶媒としては、一般に極性有機溶媒が使用され、例えば、メチルエチルケトン、メチルシクロヘキサノン、ジアセトンアルコール等のケトン類；例えば、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコール-1-プロピルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグリム)、トリエチレングリコールジメチルエーテル(トリグリム)、タトラエチレングリコールジメチルエーテル(タトラグリム)等のグリコールエーテル類；例えば、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチ

上記の3級アミン塩系硬化剤、尿素誘導体系硬化剤等を併用して熱硬化温度を下げることができる。

これらのエポキシ樹脂硬化剤(D)のうち架橋性硬化剤は、樹脂成分中のエポキシ基1つに対して、前記活性水素化合物系硬化剤及び芳香族アミンの場合には、該硬化剤中の活性水素の数が、通常0.2~2.0、好ましくは0.3~1.2となるように、酸無水物の場合には、酸無水物基の数が、通常0.2~2.0、好ましくは0.5~1.0となるように計算して用いるのがよい。また、アミンイミド系硬化剤、3級アミンもしくはイミダゾール塩系硬化剤、ルイス酸もしくはブレンステッド酸塩系硬化剤などの触媒性硬化剤は、架橋性硬化剤と併用するのが好ましく、その使用量は架橋性硬化剤100重量部に対して、一般に40重量部以下程度の量が例示できる。

これらのエポキシ樹脂硬化剤(D)は、予め前記のエポキシ樹脂(A)及び(B)並びにアクリル系共重合体(C)からなる樹脂成分に配合しておいてもよく、また、使用の直前に該樹脂成分と配合してもよい。しかし、使用時の作業の煩雑さを避けるためには、

レングリコール-1-プロピルエーテルアセテート等のグリコールエステル類；例えば、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホジ、タトラメチルスルホン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、N-メチルピロリドン、アセトニトリル等のその他の非プロトン性極性有機溶媒類；を例示できる。

本発明の熱硬化型感圧接着剤組成物は、さらに必要に応じて、例えば、クマロン・インデン樹脂、テルペン・フェノール樹脂、p-tert-ブチルフェノール・アセチレン樹脂、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、テルペン樹脂、キシレン・ホルムアルデヒド樹脂、石油系炭化水素樹脂、水素添加炭化水素樹脂、ロジン誘導体、テレピン系樹脂等の粘着付与性樹脂；例えば、エチレン-酢酸ビニル系共重合体樹脂、エチレン-アクリル系共重合体樹脂、エチレン-酢酸ビニル-アクリル共重合体樹脂等のその他の変性用樹脂；等を添加することができる。これらの樹脂の添加量は、前記樹脂成分の合計100重量部に対して、粘着付与性樹脂、例えば0~60重量部、

特には0~40重量部;その他の変性用樹脂、例えば0~50重量部、特には0~20重量部;程度であるのがよい。

これらのほか、本発明の感圧接着剤組成物は、適宜必要に応じて、例えば、ジオクチルフタレート等のフタル酸エステル系、トリクレジルホスフェート等のリン酸エステル系、ポリブテン、プロセスオイル等の可塑剤類;例えば、酸化チタン、カーボンブラック、フタロシアニンブルー等の有機または無機の着色剤;例えば、クレー、タルク、炭酸カルシウム、シリカ、水酸化アルミニウム、ガラス粉末等の無機質充填剤;例えば、超微粒子状無水シリカ[アエロジル300(商品名)、日本アエロジル製]、活性化極微細炭酸カルシウム[白艶華CCR(商品名)、白石工業製]等の増粘剤;紫外線吸収剤;防腐剤;等の公知の添加物を添加してもよい。

本発明の熱硬化型感圧接着剤組成物を製造する方法としては、例えば、このようにして得られたアクリル系共重合体(C)の重合用有機溶媒溶液に、前記の2種以上からなるエポキシ樹脂(A)及び(B)、

体同士を接合して加熱硬化させることにより強固に接着させることができる。乾燥温度は感圧接着剤層の硬化が起こらない温度、例えば50~120℃程度がよく、硬化温度は、エポキシ樹脂硬化剤(D)の種類により異なるが、一般に100~250℃程度がよい。

本発明の熱硬化型感圧接着剤組成物を好適に使用できる被着体としては、例えば、金属、ガラス、プラスチック、木材、紙、スレート、ゴム、化粧板等を挙げることができる。

更に、本発明の熱硬化型感圧接着剤組成物は、前記と同様の一般に公知の塗工機によって、例えば、不織布、織布、編布、紙、プラスチックフィルムなど各種の基材の片面もしくは両面に適宜の厚さで塗布し、または、例えば、不織布、織布、編布、紙などの基材に適宜の量含浸させて乾燥させ、得られた感圧接着剤層の上に離型材を載置することにより熱硬化型感圧接着シートとすることができる。また、離型材上に該感圧接着剤組成物を直接塗布して乾燥し、その表面にさらに離型材を載置することに

並びに、必要に応じて添加し得る各種添加剤をそれぞれ所定量配合して、加熱混合しながら前記の重合用有機溶剤を蒸留等の公知の方法により除去して、エポキシ樹脂(A)及び(B)、アクリル系共重合体(C)、並びに、必要に応じて添加される各種添加剤からなる熔融混合物とし、次いでこれにエポキシ樹脂硬化剤(D)及び該エポキシ硬化剤(D)を溶解分散することのできる極性有機溶媒を加えて、さらに必要に応じて適宜の有機溶媒を加えて均一に混合する方法が好適に採用できる。

得られる本発明の熱硬化型感圧接着剤組成物の有機溶剤溶液は、通常、固形分約30~70重量%、粘度(B型回転粘度計、25℃、10RPM;以下、測定条件は同様とする)100~20000cps、好ましくは300~5000cps程度であるのがよい。

本発明の熱硬化型感圧接着剤組成物は、直接、接着させるべき物体(以下、被着体と称することがある)の一方もしくは両方にナイフコーター、ロールコーター、エアークォーター、スプレーコーター等の一般に公知の塗工機によって塗布し、乾燥後被着

より、「芯なし」両面感圧接着シートとすることもできる。感圧接着剤層の膜厚は一般に約10~300 μ 、好ましくは約20~200 μ 程度であるのがよい。乾燥は前記同様の温度、すなわち50~120℃程度で行うのがよい。

得られた熱硬化型感圧接着シートは、前記例示のごとき被着体の所望の箇所に圧着した後、加熱硬化することにより強固に接着させることができる。また、熱硬化型両面感圧接着シートの場合には、同種もしくは異種の被着体同士を該両面感圧接着シートを介して強固に接着させることができる。

本発明の熱硬化型感圧接着剤組成物及び熱硬化型感圧接着シートは、例えば、10℃以下、好ましくは0℃以下の低温で貯蔵するのがよいが、室温(約25℃程度)で貯蔵しても該組成物では1週間以上ポットライフがあり接着物性が変わらず、また、該接着シートでは1ヶ月以上接着物性が変わらないようにエポキシ樹脂硬化剤(D)の種類及び配合量を選択するのがよい。

〔実施例〕

以下、実施例とともに参考例及び比較例を挙げて本発明を一層詳細に説明する。

なお、本発明組成物の相溶性、ポットライフ試験法、感圧接着シート物性試験用の両面感圧接着シート作成方法、並びに、初期接着力、接着力及び感圧接着シート貯蔵安定性の測定法は次のとおりである。

(1) 組成物相溶性試験

組成物溶液を25℃、24時間密閉状態で放置し、該溶液の均一性、透明性及び沈降物の有無を目視により観察し、次の基準に従って評価する。

○…………組成物溶液は均一且つ透明、沈降物なし。

△…………組成物溶液は均一、但し曇りまたは沈降物少しあり。

×…………組成物溶液分離もしくは不透明、または、沈降物多い。

(2) 組成物ポットライフ試験

(2-1) 外観

両方とも10～30%。

×…………初期接着力、接着力の低下率、一方が50%以上または両方とも30%以上。

(3) 両面感圧接着シートの作成方法

固形分50～60重量%、粘度約500cpsに調整した組成物溶液に、厚さ約100μのポリアミド繊維系不織布を浸漬し、離型材上に広げ、ドクターブレードを用いて乾燥後の両面感圧接着シートの厚さが約250μとなるようにその表面より押圧・平滑化処理を行ってから、熱風循環式乾燥機中で80℃、10分間、さらに100℃に昇温しながら20分間で乾燥し、次いで表面に離型材を載置して軽く押さえて接着させる。

(4) 初期接着力の測定

JIS H-4000の合金番号A-1050Pに規定する厚さ0.2mmのアルミニウム板の表面をメタノール合浸ガーゼで洗浄し、その表面の約半分を覆うように前(3)項で作成した両面感圧接着シート(離型材を剥離したもの)を載置し、該接着シートの上に更にもう1枚の同様に処理したアルミ

組成物溶液を25℃、7日間密閉状態で放置した後の状態を次の基準に従って評価する。

●…………外観、粘度ともほとんど変化なし。

○…………外観変化ないが、やや粘度上昇。

△…………外観変化ないが、粘度上昇大(流動性はある)。

×…………粘度上昇極めて大(流動性なし)、または、ゲル化。

(2-2) 接着物性

25℃、7日間密閉状態で放置した後の組成物溶液を用いて以下の(3)～(5)項に従って感圧接着シートの接着物性を測定し、放置前の組成物溶液を用いた場合と比較して、次の基準に従って評価する。

●…………初期接着力、接着力ともほとんど変化なし(低下率10%未満)。

○…………初期接着力、接着力の低下率、一方が10%未満で他方が10～30%。

△…………初期接着力、接着力の低下率、一方が10%未満で他方が30～50%、または、

ニウム板を載置してJIS Z-0237の方法に従って圧着して貼り合わせ試験片とする。20分後、この試験片を25mm幅に切断して、その一方のアルミ板(両面感圧接着シートのない部分)を約90°に折曲げ、JIS Z-0237の「90℃引きはがし法」に準じ、20℃、65%RH、剥離速度300mm/minの条件下でその剥離強度(kg/25mm)を測定する。初期接着力の値いとしては、0.5kg/25mm以上であるのが好ましく、1.0kg/25mm以上であるのが特に好ましい。

(5) 接着力の測定

(5-1) 室温接着力

前(3)項において作成した試験片を所定の条件で加熱硬化させた後、25℃で24時間放置する以外は前(3)項の試験法と同様にしてその剥離強度(kg/25mm)を測定する。接着力としては、4kg/25mm以上であるのが好ましく、5kg/25mm以上であるのがより好ましく、6kg/25mm以上であるのが特に好ましい。

(5-2) 高温接着力

前(3)項において作成した試験片を所定の条件で加熱硬化させた後、25℃で24時間放置し、次いで所定の温度に調節された恒温槽内に約10分間放置してから、該恒温槽内で測定する以外は前(3)項の試験法と同様にしてその剥離強度(kg/25mm)を測定する。

(6) 感圧接着シート貯蔵安定性

前(3)項で得られた両面感圧接着シートを、25℃で30日間放置した後、前(4)及び(5)項の方法にしたがって測定し、放置前の接着シートの場合と比較して、次の基準に従って評価する。

- …………初期接着力、接着力ともほとんど変化なし(低下率10%未満)。
- …………初期接着力、接着力の低下率、一方が10%未満で他方が10~30%。
- △…………初期接着力、接着力の低下率、一方が10%未満で他方が30~50%、または、両方とも10~30%。
- ×…………初期接着力、接着力の低下率、一方が50%以上または両方とも30%以上。

え、必要に応じて有機溶媒の初期添加と逐次添加の量比を変える以外は同様にしてアクリル系共重合体溶液を得た。これらのアクリル系共重合体溶液の単量体組成及びこれら共重合体の \overline{M}_n 、 \overline{M}_w 及びTgを第1表に示した。

参考例5

参考例1と同様の装置に、有機溶媒としてトルエン50重量部、参考例1と同様の単量体混合物のうち10重量%及び重合開始剤(AIBN)0.025重量部を入れ、還流温度条件下約20分間重合を行い、次いで還流温度条件下で単量体混合物の残量90重量%と、トルエン8.3重量部及びAIBN0.125重量部からなる重合開始剤溶液とを約90分間にわたって逐次滴下し、更に約60分間トルエン8.3重量部及びAIBN0.25重量部からなる重合開始剤溶液を添加してアクリル系共重合体溶液を得た。このアクリル系共重合体溶液の粘度並びにアクリル系共重合体の \overline{M}_n 、 \overline{M}_w 及びTgを第1表に示した。

参考例6および7

参考例1において、BA70重量部及びGMA30重

参考例1

還流冷却管、温度計、攪拌機、逐次滴下装置を取付けたセパラブルフラスコ中に、初期添加用有機溶媒及び重合開始剤としてエチルアセート(EAc)37.5重量部及びアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.025重量部を入れ、次いでブチルアクリレート(BA)70重量部及びグリシジルメタクリレート(GMA)30重量部からなる単量体混合物のうち25重量%を加えて加熱し、還流温度(約80℃)で約20分間重合を行った。次いで還流温度条件下で単量体混合物の残量75重量%と、EAc25重量部及びAIBN0.125重量部からなる重合開始剤溶液とを約90分間にわたって逐次滴下し、更に約60分間EAc12.5重量部及びAIBN0.25重量部からなる重合開始剤溶液を添加した後、トルエン75重量部を加えて希釈し固形分約40重量%、粘度2050cpsのアクリル系共重合体溶液を得た。この共重合体の \overline{M}_n は約9万、 \overline{M}_w は約60万、Tgは-33℃であった。

参考例2~4

参考例1において、BAとGMAとの使用割合を変

量部を用いる代わりに、それぞれエチルアクリレート(EA)70重量部及びGMA30重量部:EA80重量部及びGMA20重量部用い、有機溶媒の初期添加と逐次添加の量比を変える以外は同様にしてアクリル系共重合体溶液を得た。このアクリル系共重合体溶液の初期重合条件及びこれら共重合体の \overline{M}_n 、 \overline{M}_w 及びTgを第1表に示した。

(以下余白)

第 1 表

項目	単量体組成 (重量%)			初期添加 (重量部)			アクリル系共重合体溶液		共重合体物性	
	B A	E A	GMA	単量体混合物	有機溶媒種類	有機溶媒量	粘度 (cps)	固形分 (重量%)	\bar{M}_w	T_g (°C)
参考例	70			25	EAc	37.5	2050	40	9万	-33
参考例 1			30						60万	-3
参考例 2	40		60			50	3500		9万	-41
参考例 3	80		20			37.5	2200		10万	-49
参考例 4	90		10				1900		9万	-49
参考例 5	70		30	10	DMF	50	600	60	2万	-33
参考例 6		70	30	25	EAc	50	3250	40	60万	-8
参考例 7		80	20				2160		10万	-14

た。得られた熱硬化型感圧接着剤組成物は、固形分約55重量%、粘度約1000cpsであった。該組成物の相溶性、ポットライフなどの基礎物性、及び、それを用いた感圧接着テープの各種物性の測定結果を第2表に示す。

比較例 1～2

実施例 1 において、エポキシ樹脂(A)50重量部及びエポキシ樹脂(B)20重量部を用いる代わりに、エポキシ樹脂(A)を単独で70重量部用い、または、エポキシ樹脂(A)30重量部とエポキシ樹脂(B)40重量部とを用い、そのエポキシ基の数の変化に伴って DICY および DMF の使用量を加減する以外は同様にして、熱硬化型感圧接着剤組成物を製造した。得られた熱硬化型感圧接着剤組成物の組成、基礎物性及びそれを用いた感圧接着テープの各種物性の測定結果を第2表に示す。

実施例 2～3 及び比較例 3～4

実施例 1 において、エポキシ樹脂(A)及び(B)とアクリル系共重合体(C)との配合比率を変え、それにつれてエポキシ樹脂(A)とエポキシ樹脂(B)との

実施例 1

溶媒溜出装置、温度計、攪拌機、逐次滴下装置を取付けたセパラブルフラスコ中に、参考例 1 で得られたアクリル系共重合体(C)溶液 75重量部(共重合体として約30重量部)、エポキシ樹脂(A)としてエポコート 828[(商品名)、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂(エポキシ当量約190); 油化シェルエポキシ樹脂製]50重量部、及び、エポキシ樹脂(B)としてエポコート 1001[(商品名)、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂(エポキシ当量約480); 油化シェルエポキシ樹脂製]20重量部を加えて約120℃で加熱混合して、重合で用いた溶媒を溜出させた。次いでこの混合物を約50℃程度まで冷却してから、エポキシ硬化剤としてジシアンジアミド(DICY)4.2重量部(DICYの活性水素の数を4とするとエポキシ基1つに対して活性水素数約0.54)をジメチルホルムアミド(DMF)17重量部に溶解した溶液と、粘度調節用の有機溶媒(DMF/エチレングリコールモノメチルエーテル=1:1)70重量部とを添加し、攪拌して均一混合して熱硬化型感圧接着剤組成物を製造し

配合比率を変え、DICY および DMF の使用量を変える以外は同様にして、熱硬化型感圧接着剤組成物を製造した。得られた熱硬化型感圧接着剤組成物の組成、基礎物性及びそれを用いた感圧接着テープの各種物性の測定結果を第2表に示す。

実施例 4

実施例 1 において、硬化剤としてさらに1,1-ジメチル-3-(3',4'-ジクロロフェニル)尿素(ビウロン)1.5重量部を併用する以外は同様にして、熱硬化型感圧接着剤組成物を製造した。得られた熱硬化型感圧接着剤組成物の組成、基礎物性及びそれを用いた感圧接着テープの各種物性の測定結果を第2表に示す。

実施例 5～7 及び比較例 5～7

実施例 1 において、参考例 1 のアクリル系共重合体を用いる代わりに、参考例 2～7 のアクリル系共重合体を用い、それに伴うエポキシ基の数の変化に従って DICY および DMF の使用量を加減する以外は同様にして、熱硬化型感圧接着剤組成物を製造した。得られた熱硬化型感圧接着剤組成

物の組成、基礎物性及びそれを用いた感圧接着テ

ープの各種物性の測定結果を第2表に示す。

(以下余白)

第2表(1)

項目 実験No.	熱 硬 化 性 感 圧 接 着 剤 組 成 物										基 礎 物 性				
	配 合 組 成 (重 量 部)										基 礎 物 性				
	エ ポ キ シ 樹 脂				アクリル系共重合体 (C)		エ ポ キ シ 樹 脂 硬 化 剤 (D)				粘 度 (cps)	固形分 (重量%)	相溶性	組 成 物 ポットライフ	
	(A)		(B)		種 類 [参考例 番 号]	配合量 (重量部)	種 類	配合量 (重量部)	活性水素量 (個/10 ⁴ g樹脂)	外 観				接 着 物 性	
	種 類 (10 ⁴ g樹脂当量)	配合量 (重量部)	種 類 (10 ⁴ g樹脂当量)	配合量 (重量部)											
実施例 1	BPA-1 (190)	50	BPA (480)	20	1	30	DICY	4.2	0.54	1000	55	○	◎	◎	
比較例 1	◇	70	0	◇	◇	◇	4.9	0.54	850	◇	◇	○	○	
比較例 2	◇	30	BPA (480)	40	◇	◇	◇	3.5	0.55	1300	◇	×	—*2	—*2	
比較例 3	◇	30	◇	10	◇	60	◇	3.5	0.55	1500	◇	○	◎	◎	
実施例 2	◇	45	◇	15	◇	40	◇	4.0	0.54	1350	◇	◇	◇	◇	
実施例 3	◇	55	◇	25	◇	20	◇	6.6	0.82	950	◇	◇	◇	◇	
比較例 4	◇	70	◇	25	◇	5	◇	6.6	0.73	700	◇	◇	◇	◇	
実施例 4	◇	50	◇	20	◇	30	◇ ビロン	4.2 1.5	0.54	1050	◇	◇	◇	◇	
比較例 5	◇	◇	◇	◇	2	◇	DICY	4.9	0.54	1300	◇	△	×	△	
実施例 5	◇	◇	◇	◇	3	◇	◇	4.0	0.55	1100	◇	○	◎	◎	
比較例 6	◇	◇	◇	◇	4	◇	◇	3.7	0.54	900	54	◇	◇	◇	
比較例 7	◇	◇	◇	◇	5	◇	◇	4.2	0.54	700	55	◇	◇	○	
実施例 6	◇	◇	◇	◇	6	◇	◇	◇	◇	1200	◇	◇	◇	◎	
実施例 7	◇	◇	◇	◇	7	◇	◇	4.0	0.55	1050	◇	◇	◇	◇	

*1 BPA.....ビスフェノールA型エポキシ樹脂

*2組成物相溶性不良のため測定不能

第 2 表 (2)

項目 実験No.	硬化条件		感圧接着シート物性		
	温度 (℃)	硬化 時間 (分)	初期 接着力 (kg/ 25mm)	接着力 (kg/ 25mm)	貯蔵 安定性
実施例 1	175	90	1.9	7.2	◎
比較例 1	〃	〃	0	3.5	○
比較例 2	〃	〃	3.2	2.5	×
比較例 3	〃	〃	2.3	3.5	◎
実施例 2	〃	〃	2.3	6.7	〃
実施例 3	〃	〃	1.6	8.5	〃
比較例 4	〃	〃	0	3.0	○
実施例 4	125	〃	2.2	7.1	〃
比較例 5	175	〃	0.7	3.2	×
実施例 5	〃	〃	1.4	6.6	◎
比較例 6	〃	〃	1.2	3.5	〃
比較例 7	〃	〃	0.2	5.7	〃
実施例 6	〃	〃	2.3	8.8	〃
実施例 7	〃	〃	2.0	9.0	〃

特許出願人 日本カーバイド工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.